

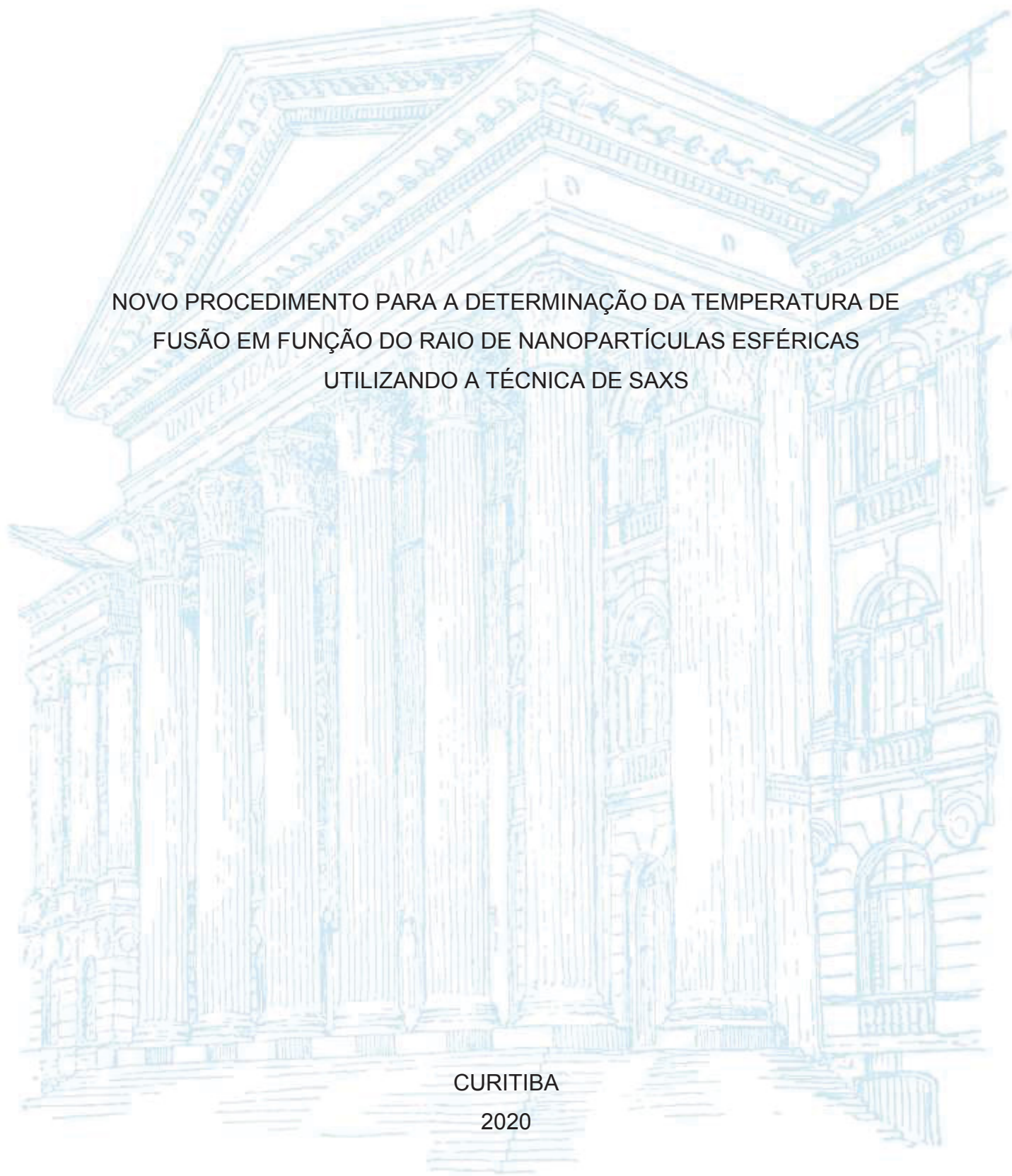
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE LEONARDO DE CARVALHO PEREIRA

NOVO PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE
FUSÃO EM FUNÇÃO DO RAIO DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS
UTILIZANDO A TÉCNICA DE SAXS

CURITIBA

2020



FELIPE LEONARDO DE CARVALHO PEREIRA

NOVO PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE
FUSÃO EM FUNÇÃO DO RAIO DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS
UTILIZANDO A TÉCNICA DE SAXS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P436n

Pereira, Felipe Leonardo de Carvalho

Novo procedimento para determinar a temperatura de fusão de nanopartículas esféricas em solução diluída em função de seu raio, utilizando exclusivamente a técnica SAXS [recurso eletrônico] / Felipe Leonardo de Carvalho Pereira. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2020.

Orientador: Guinther Kellermann.

1. Nanopartículas. 2. Raios X - Espalhamento a baixo ângulo. 3. Átomos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kellermann, Guinther. III. Título.

CDD: 620.5

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FELIPE LEONARDO DE CARVALHO PEREIRA** intitulada: **Novo procedimento para a determinação da temperatura de fusão em função do raio de nanopartículas esféricas utilizando a técnica de SAXS**, sob orientação do Prof. Dr. GUNTHER KELLERMANN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 03 de Março de 2020.

Aguardando Assinatura Eletrônica / Aprovação Secretaria



GUINThER KELLERMANN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Aguardando Assinatura Eletrônica / Aprovação Secretaria



CRISTIANO LUIS PINTO DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Aguardando Assinatura Eletrônica / Aprovação Secretaria



EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

À Deus por me proporcionar todas as oportunidades em minha vida.

À minha família, que sempre me incentivou e contribuiu para minha formação. Em especial aos meus pais, Cid e Ivanil, e a minha noiva Bruna.

Ao meu orientador Dr. Guinther Kellermann pelos incentivos, pelos ensinamentos durante os anos de convivência.

Aos meus amigos, Leonardos, Matheuses, Arturo, Paulo e Vinícius.

Ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) pela oportunidade e pelo espaço cedido para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade para a realização de nossos experimentos e pelo apoio, financeiro e de recursos humanos.

Ao Programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais (PIPE) pela oportunidade e à CAPES pelo apoio financeiro.

*"Só Deus sabe o quanto eu corri
E o que fiz pra chegar aqui
Esse mundo não é mais meu
Não me rendo nem me entrego
Mas posso ver uma luz lá no fim
Será que alguém ainda olha por mim?
Não me julgue por não ser igual
Carrego a verdade aqui no olhar, no olhar"
(Diego José Ferrero / Leandro Franco Da Rocha)*

RESUMO

O objetivo desta investigação é determinar a dependência entre a temperatura de fusão e o raio de nanocristais esféricos com certa dispersão nos valores de raio utilizando um novo procedimento que utiliza exclusivamente espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Este procedimento baseia-se na sensibilidade da técnica SAXS às pequenas, mas não desprezíveis, alterações no tamanho e na densidade de elétrons após a fusão das nanopartículas. A entrada para este procedimento é um conjunto de funções experimentais de intensidade SAXS para temperaturas variáveis. Na prática a amostra é aquecida desde uma temperatura mínima, mais baixa que a temperatura de fusão dos nanocristais mais pequenos, até uma temperatura mais alta que a temperatura de fusão dos nanocristais maiores. As intensidades de SAXS é registrada *in situ* a diferentes temperaturas ao longo de todo o processo de aquecimento. Este novo procedimento foi aplicado a três amostras compostas de conjuntos diluídos de nanocristais de Bi esféricos com larga distribuição de raios embebidos em um vidro de sódio-borato e a quatro amostras de um vidro chumbo-borato contendo nanopartículas de Pb. As funções temperatura de fusão *versus* raio dos nanocristais, determinada para os nanocristais de Bi e Pb usando o método aqui proposto, estão em bom acordo com as relatadas em estudos experimentais anteriores usando outros métodos. Nossos resultados também evidenciam a contração dependente do tamanho dos nanocristais devido a diferenças na proporção superfície-volume de pequenos nanocristais. Além disso, no caso particular do Bi se observou um estresse compressivo adicional independente do tamanho, causado pela matriz de vidro sólida na qual são inicialmente formadas essas nanopartículas em estado líquido. Este último efeito é uma consequência do aumento no volume de nanopartículas de Bi na cristalização e às diferenças nos coeficientes de expansão térmica da fase cristalina do Bi e da matriz de vidro. Esta compressão adicional leva a uma diminuição de cerca de 10 K na temperatura de fusão dos nanocristais Bi confinados no vidro. O procedimento descrito aqui também nos permitiu determinar as massas específicas e os coeficientes de expansão térmica das nanopartículas Bi e de Pb em ambas as fases (cristalina e líquida).

Palavras-chaves: nanopartículas. SAXS. transição de fase.

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to determine the function describing the relation between melting temperature and radius of dilute sets of spherical nanocrystals with wide radius distributions by a novel procedure exclusively using results of SAXS measurements. This procedure is based on the sensitivity of the SAXS technique to small, but not negligible, changes in the size and density of electrons after the melting of the nanoparticles. The input for this procedure is a set of experimental SAXS intensities functions for varying temperatures. In practice, the sample is heated from a minimum temperature lower than the melting temperature of the smallest nanocrystals up to a temperature higher than the melting temperature of the largest nanocrystals. The SAXS intensity is recorded *in situ* at different temperatures along the whole heating process. This novel procedure was applied to three samples composed of dilute sets of spherical Bi nanocrystals with wide radius distributions embedded in a sodium-borate glass and four samples containing spherical Pb nanocrystals embedded in a lead-borate glass. The temperature *versus* radius functions determined for Bi and Pb nanocrystals using the proposed method agrees very well with those reported in previous experimental studies using other methods. Our results also evidence the predicted size-dependent contraction of Bi and Pb nanocrystals induced by differences in surface-to-volume ratio of small nanocrystals. In the case of Bi we observed an additional size-independent compressive stress caused by the solid glass matrix in which liquid Bi nanodroplets are initially formed. This last effect is attributed to the increase in the volume of Bi nanoparticles upon crystallization and differences in the thermal expansion coefficients of the crystalline phase of Bi and glass matrix. This additional stress leads to a decrease of about 10 K in the melting temperature of the Bi nanocrystals confined in the glass. The procedure described here also allowed us to determine the specific masses and thermal expansion coefficients of Bi and Pb nanoparticles in both liquid and crystalline phases.

Key-words: nanoparticles. SAXS. phase transitions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição definida pelo vetor \vec{r}_j	18
Figura 2 – Construção geométrica mostrando que $ \vec{q} = (4\pi/\lambda)\sin\theta$	18
Figura 3 – Gráficos de Porod	26
Figura 4 – Gráficos de Guinier	28
Figura 5 – Intensidade de SAXS como função da temperatura para $q = 0.03371 \text{ \AA}$. Nesta simulação foram utilizados os valores correspondentes ao material <i>bulk</i> para o Pb (a) e para o Bi (b)	38
Figura 6 – Efeito da dispersão em tamanho. Esquerda: Intensidades de SAXS para $q = 0.03371 \text{ \AA}$ calculadas em função da temperatura para nanopartículas de Pb com diferentes valores de dispersão relativa em tamanho. Direita: Função que representa a distribuição de raios correspondentes.	39
Figura 7 – Efeito do raio médio. Esquerda: Intensidades de SAXS para $q = 0.03371 \text{ \AA}$ calculadas em função da temperatura para nanopartículas de Pb com diferentes valores de raio médio. Direita: Função que representa a distribuição de raios correspondentes.	39
Figura 8 – (a) Almofariz e pistilo de ágata; (b) forno elétrico.	40
Figura 9 – Representação esquematizada indicando as várias etapas do processo de obtenção das amostras do vidro supersaturado com átomos metálicos.	41
Figura 10 – Arranjo experimental básico utilizado num experimento de SAXS.	42
Figura 11 – Porta-Amostras utilizado para a medida dos espalhamentos de raios X a baixo e alto ângulo.	42
Figura 12 – Fixação do porta-amostras no forno.	43
Figura 13 – Arranjo experimental usado na linha de luz SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas –SP. Na foto superior está a montagem dos dois detetores utilizados para SAXS e WAXS e na foto inferior pode-se visualizar mais detalhadamente o forno onde as amostras foram colocadas.	44
Figura 14 – Arranjo experimental usado para obtenção das medidas simultâneas de SAXS e WAXS.	45
Figura 15 – Representação esquemática do procedimento experimental para coleta de dados para o aquecimento.	46
Figura 16 – Imagem de SAXS e as curvas de de SAXS em função de q , $I \times q$ correspondente.	47

Figura 17 – Os símbolos azuis representam as funções experimentais de intensidade SAXS, produzidas pelas amostras A, B e C, as linhas sólidas são as curvas SAXS obtidas pelo procedimento de melhor ajuste. As curvas foram normalizadas para a unidade em $q=0$	49
Figura 18 – Funções de distribuição do raio $N(R)$. As amostras A, B e C são compostas por conjuntos polidispersos de nanocristais Bi com raios médios de: 24,6 Å, 43,4 Å e 64,6 Å, respectivamente.	50
Figura 19 – Os símbolos azuis representam as funções experimentais de intensidade SAXS, produzidas pelas amostras B1, B2, B3 e B4, contendo nanocristais de Pb com diferentes valores de raio médio. As linhas sólidas são as curvas de SAXS calculadas pelo procedimento de melhor ajuste. As curvas foram normalizadas para a unidade em $q=0$	51
Figura 20 – Funções distribuição de raios $N(R)$. As amostras B1, B2, B3 e B4 são compostas por conjuntos polidispersos de nanocristais de Pb com valores de raio médio de: 73,8 Å, 98,1 Å, 120,2 Å e 172,6 Å respectivamente.	52
Figura 21 – Símbolos azuis: Intensidade experimental de SAXS em função da temperatura devido a três conjuntos de nanocristais de Bi para os valores indicados do módulo do vetor de espalhamento. Linhas sólidas: curvas calculadas assumindo o modelo descrito no texto. Os gráficos nas colunas (a), (b) e (c) correspondem às amostras A, B e C, respectivamente.	55
Figura 22 – Símbolos azuis: Intensidade experimental de SAXS em função da temperatura devido a quatro conjuntos de nanocristais de Pb para os valores indicados do módulo do vetor de espalhamento. Linhas sólidas: curvas calculadas assumindo o modelo descrito no texto. Os gráficos nas colunas (a), (b) correspondem às amostras B1 e B2, respectivamente.	57
Figura 23 – Símbolos azuis: Intensidade experimental de SAXS em função da temperatura devido a quatro conjuntos de nanocristais de Pb para os valores indicados do módulo do vetor de espalhamento. Linhas sólidas: curvas calculadas assumindo o modelo descrito no texto. Os gráficos nas colunas (a), (b) correspondem às amostras B3 e B4, respectivamente.	58
Figura 24 – Linha sólida: função temperatura de fusão de nanocristais Bi esféricos em função do raio obtida neste trabalho. Símbolos: Vários conjuntos determinados experimentalmente de temperaturas de fusão dependentes de raio de nanocristais Bi relatados na literatura.	60
Figura 25 – Linha sólida: função temperatura de fusão de nanocristais de Pb esféricos em função do raio obtida neste trabalho. Símbolos: valores determinados experimentalmente de temperaturas de fusão dependentes do raio de nanocristais de Pb relatados na literatura [80, 81]	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão dos valores de raio σ , períodos de temperatura e tempo dos tratamentos isotérmicos para os processos de formação e crescimento de nanopartículas Bi em vidro.	49
Tabela 2	– Raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão do raio σ (desvio padrão), períodos de temperatura e tempo dos tratamentos isotérmicos para os processos de formação e crescimento de nanopartículas Pb em vidro.	51
Tabela 3	– Valores de diferentes parâmetros relevantes correspondentes às fases cristalina e líquida do vidro a <i>bulk</i> de Bi e borato de sódio.	53
Tabela 4	– Valores de diferentes parâmetros relevantes correspondentes às fases cristalina e líquida do vidro a <i>bulk</i> de Pb e chumbo-borato.	56
Tabela 5	– Coeficiente de expansão térmica, massas específicas e temperatura de fusão do Bi <i>bulk</i> determinado a partir do melhor ajuste da equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS aplicando a equação 1.69 para descrever a dependência do raio da temperatura de fusão	59
Tabela 6	– Coeficiente de expansão térmica, massas específicas e temperatura de fusão do Pb <i>bulk</i> determinado a partir do melhor ajuste da equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS aplicando a equação 1.69 para descrever a dependência do raio da temperatura de fusão	60

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO E MODELOS TEÓRICOS	17
	Técnica de Caracterização e modelos teóricos	17
1.1	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo	17
1.1.1	Espalhamento por um átomo e por uma partícula	19
1.2	Nanopartículas em matrizes homogêneas	21
1.2.1	Espalhamento por uma nanopartícula em uma matriz homogênea	22
1.2.2	Espalhamento por um conjunto de nanopartículas	23
1.2.3	Sistema com duas fases: Intensidade integrada e fração em volume	24
1.3	Lei de Porod	25
1.4	Lei de Guinier	26
	Técnica de Caracterização	28
1.5	Modelos teóricos de fusão de nanopartículas	28
1.5.1	Modelo de Fusão Homogênea	29
1.5.2	Modelo de fusão da camada líquida	29
1.5.3	Modelo de nucleação e crescimento de líquidos	30
1.5.4	Modelo vibracional	31
2	DETERMINAÇÃO DE $T_m(R)$ PARTIR DE DADOS DE SAXS	33
	Determinação de $T_m(R)$ partir de dados de SAXS	33
2.1	Contração das nanopartículas devido à razão superfície/volume elevada	34
2.2	Efeito da expansão térmica	37
2.3	Simulações utilizando parâmetros do material <i>bulk</i>	37
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1	Preparação das amostras	40
3.2	Experimento de SAXS	41
3.2.1	Tratamento de dados	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
	Resultados e discussão	48
4.0.1	Determinação da função distribuição de raios	48

4.1	Intensidade de SAXS em função da temperatura	50
	Conclusões	62
	Referências	63

INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados e nanopartículas têm sido um tema de crescente interesse para a comunidade científica na área de ciência dos materiais e da engenharia, por apresentarem propriedades diferentes das observadas nos materiais com dimensões macroscópicas (*bulk*). Entre elas podem ser citadas distintas propriedades elétricas, termodinâmicas, mecânicas, magnéticas e ópticas [1, 2, 3, 4, 5]. Nanopartículas metálicas imersas em matrizes vítreas, em particular, são materiais candidatos para uso na construção de dispositivos ópticos para aplicação na área de fotônica [6, 7, 8], devido à alta susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem.

Entretanto, há também o desafio de produzir esses materiais de forma a terem as propriedades desejadas para a sua aplicação tecnológica. Entre eles, temos que o material onde as nanopartículas estarão imersas deve ser transparente para os comprimentos de onda nos quais o dispositivo opera, além da necessidade de evitar a aglomeração das nanopartículas e também a utilização de processos de preparação que levem a obtenção de nanopartículas com a menor dispersão em tamanho possível.

Para a síntese de compósitos vidro-nanopartículas existem vários métodos que podem ser utilizados na preparação de nanopartículas semicondutoras e metálicas em matrizes vítreas. Como, por exemplo, implantação iônica [9, 10, 11], bottom-up [12], top-down [13], deposição por laser pulsado [14, 15, 16], entre outros. Há também o método *splat cooling*, que consiste na fusão dos reagentes seguido do resfriamento rápido do material fundido e tratamento térmico em temperaturas que favoreçam a nucleação e o crescimento das nanopartículas, semicondutoras ou metálicas [17, 18, 19].

No que diz respeito à caracterização dos materiais compósitos formados por nanopartículas em matrizes vítreas, mais especificamente, para investigar a dependência da temperatura de fusão com o tamanho dos nanocristais, diversas técnicas experimentais têm sido empregadas. Entre elas podemos citar a análise térmica diferencial e a calorimetria diferencial de varredura, a [20, 21, 22, 23] reflexão ou transmissão óptica [24, 25], a microscopia eletrônica de transmissão [26, 27] e a difração de raios X [1, 28].

Embora essas técnicas geralmente ofereçam resultados úteis, elas podem, em alguns casos, estar sujeitas a sérias desvantagens. Por exemplo, nos casos de amostras contendo nanopartículas esféricas exibindo uma ampla dispersão nos valores de raio, técnicas que empregam análises térmicas, medições ópticas e técnicas de difração de raios X permitem determinar apenas a temperatura de fusão em função do raio médio. Como os nanocristais de tamanhos diferentes fundem a temperaturas também diferentes, nos casos de amostras com uma ampla distribuição de tamanho, esses procedimentos geralmente levam a resultados

menos precisos.

Por outro lado, técnicas de microscopia eletrônica podem ser usadas para determinar a temperatura de fusão de nanocristais individuais, examinando mudanças na forma de cristalitos facetados ou analisando padrões de difração de elétrons. No entanto, esse procedimento consome muito tempo porque requer observações de transições sólido-líquido de um grande número de nanocristais individuais.

Obviamente, as técnicas de difração de raios X e de elétrons são muito sensíveis à natureza do arranjo atômico e, portanto, bem adequadas para a caracterização de transições da fase cristalina para a líquida. No entanto, para amostras compostas de nanocristais de orientação aleatória, a difração de raios X apenas sonda a pequena fração de cristalitos adequadamente orientados que satisfazem a lei de Bragg. No caso de um conjunto diluído de nanocristais, isso pode ser uma desvantagem importante.

Em 1954, Takagi [29] fez a primeira constatação experimental de que nanocristais metálicos podem fundir em temperaturas muito inferiores à temperatura de fusão do material *bulk*. Em seus estudos foram determinadas as temperaturas de fusão através da análise dos padrões de difração de elétron em filmes finos de Pb, Sn e Bi. As observações de Takagi permitiram concluir que a temperatura de fusão diminui na medida em que o raio das nanopartículas diminui. Tal diminuição na temperatura de fusão também é observada em nanocristais embebidos em matrizes vítreas [30, 31, 32]. Desde então houve um crescente interesse de vários pesquisadores no estudo dos processos de fusão e cristalização de nanopartículas.

Devido à importância que vem sendo dada a materiais nanocompósitos e devido ao fato que muitas das propriedades que tornam as nanopartículas úteis para aplicação dependem do arranjo formado pelos seus átomos (se é cristalina ou amorfo), o conhecimento da temperatura de fusão de nanocristais tornou-se um tema de considerável relevância.

Diversos métodos experimentais têm sido utilizados para a determinação das temperaturas de fusão de nanopartículas, mas nem todos podem ser aplicados de forma geral. Por exemplo, no caso de sólidos amorfos o sinal de difração de raios X não varia significativamente da fase sólida para a líquida. Outro procedimento experimental que utiliza resultados de medições simultâneas de difração de raios X a alto ângulo (DRX) e espalhamento de raios X de a baixo ângulo (SAXS) foi proposto e aplicado em trabalhos anteriores [5, 14, 16]. Utilizando este procedimento, determinou-se a dependência da temperatura de fusão como função do raio $T_m(R)$ em amostras contendo nanocristais esféricos de Bi embebidos em vidro. No caso das nanopartículas de Pb em vidro chumbo-borato o sinal de difração de raios X não foi observado, embora medidas de microscopia eletrônica de alta resolução permitiram observar a natureza cristalina dessas nanopartículas. A razão para esse resultado, no caso das nanopartículas de Pb, está possivelmente associado à baixa concentração das mesmas e portanto ao sinal relativamente baixo da intensidade

difratada por essas nanopartículas se comparada com a intensidade devida ao vidro.

Neste trabalho foi estudada a fusão de nanopartículas esféricas de Bi embebidas em vidro borato-sódio, $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$, e de Pb num vidro chumbo-borato, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Ênfase foi dada na determinação da dependência entre as temperaturas de fusão e o raio das nanopartículas. O chumbo é um metal pesado, com densidade igual a $11,36 \text{ g/cm}^3$ a 20°C , sendo amplamente utilizado na produção de baterias de ácido, proteção contra raios X e raios gama e como parte de ligas metálicas. Esse metal possui estrutura cristalina cubica de face centrada (FCC), raio atômico de $0,175 \text{ nm}$ e temperatura de fusão do *bulk* igual a $327,4^\circ\text{C}$. Já o bismuto é um metal de densidade de $9,81 \text{ g/cm}^3$ a 20°C , muito utilizados em soldas, fabricação de termopares e dispositivos de detecção de fogo. Possui uma alta resistência elétrica e o mais alto efeito Hall entre os metais, de modo que ocorre um aumento considerável da resistência elétrica quando colocado num campo magnético. Tem estrutura cristalina romboédrica, raio atômico de $0,114 \text{ nm}$ e temperatura de fusão do *bulk* igual a $271,4^\circ\text{C}$.

No presente trabalho, propomos um novo procedimento experimental para a determinação da dependência da temperatura de fusão em função do raio de conjuntos diluídos de nanopartículas esféricas que podem apresentar uma distribuição relativamente grande nos valores de raio, utilizando exclusivamente a intensidade SAXS medida em diversas temperaturas indo desde a temperatura ambiente até temperaturas superiores às temperaturas de fusão dos nanocristais maiores. Este método baseia-se na sensibilidade da técnica de SAXS a pequenas, mas não desprezáveis, variações na densidade eletrônica e no tamanho das nanopartículas na transição da fase sólida para a fase líquida. Diferentemente da difração de raios X que é sensível à estrutura cristalina de nanocristais que estão adequadamente orientados de modo a satisfazer a lei de Bragg, a técnica SAXS tem a vantagem de ser sensível a todos os nanocristais, independentemente de suas orientações. Além das transições sólido-líquido, os estudos por SAXS permitem caracterizar alterações no tamanho das nanopartículas na mesma fase em virtude da expansão como função do aumento na temperatura, permitindo assim a determinação dos coeficientes de expansão térmica de nanopartículas cristalinas, amorfas ou líquidas incorporadas em matrizes sólidas. A análise que será descrita levou em conta a dispersão em tamanho das nanopartículas e dessa forma permitiu a determinação das temperaturas de fusão como função do raio livre de efeitos relacionados à dispersão. Como será visto, a função da temperatura em função do raio, $T_m(R)$, pode ser obtida a partir de uma única amostra contendo nanocristais esféricos com diferentes valores de raio.

O procedimento proposto foi aplicado na determinação da temperatura de fusão T_m em função do raio R de nanocristais esféricos de Bi embebidos em vidro sódio-borato e nanocristais de Pb embebidos em vidro chumbo-borato. Para determinar as funções $T_m(R)$ para o Bi em uma ampla faixa de valores de raio, foram estudadas três amostras

com diferentes valores de raio médio, cobrindo a faixa de valores de raio que vai de 10 Å a 110 Å, aproximadamente. O estudo realizado em diferentes amostras permitiu validar a reprodutibilidade dos resultados obtidos usando o procedimento proposto. O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação da função $T_m(R)$ para os nanocristais de Pb.

1 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO E MODELOS TEÓRICOS

Esse capítulo tem por finalidade descrever brevemente os fundamentos da técnica de caracterização utilizada e os modelos teóricos que descrevem o estudo da temperatura de fusão das nanopartículas embebidas em vidro.

1.1 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

A técnica de espalhamento de raio X a baixo ângulo, do inglês *Small-Angle X-Ray Scattering* (SAXS), é útil para o estudo do tamanho e forma de estruturas de dimensões coloidais (aproximadamente de 1 a 100 nm). Qualquer espalhamento tem uma relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento, sabendo que o comprimento de onda do raio X é da ordem de ângstroms, temos que as dimensões coloidais são grandes comparadas ao comprimento de onda do raio X. De modo que, o resultado é o espalhamentos em ângulos pequenos, dando assim o nome à técnica (pois registra a intensidade de raios X espalhados em ângulos tipicamente inferiores a 5°) [33, 34, 35].

Quando os elétrons são irradiados eles emitem ondas secundárias com a mesma frequência ou com frequência menor do que a dos raios X incidentes. O espalhamento pode ocorrer com ou sem a perda de energia, ou seja, a radiação espalhada pode ter um comprimento de onda diferente da incidente, espalhamento Compton (espalhamento inelástico), ou pode ter o mesmo comprimento de onda, espalhamento Thomson (espalhamento elástico). Como o espalhamento Compton não produz o fenômeno de interferência, o mesmo não fornece informações sobre a estrutura da amostra. Por outro lado, para os comprimentos de onda de raios X normalmente utilizados, a contribuição inelástica é muito pequena, de modo que seu efeito pode ser desprezado [36].

A amplitude da radiação elasticamente espalhada na direção do vetor unitário \vec{k} , por um átomo localizado na posição definida pelo vetor \vec{r}_j , é dada por [33]:

$$A_j = A_e f_j e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}_j}, \quad (1.1)$$

Na qual A_e é a amplitude do espalhamento elástico, f_j é o fator de espalhamento atômico do átomo j , \vec{k}_0 é o vetor de onda no sentido do feixe incidente, e λ é o comprimento de onda da radiação incidente, como podemos ver na Figura 1.

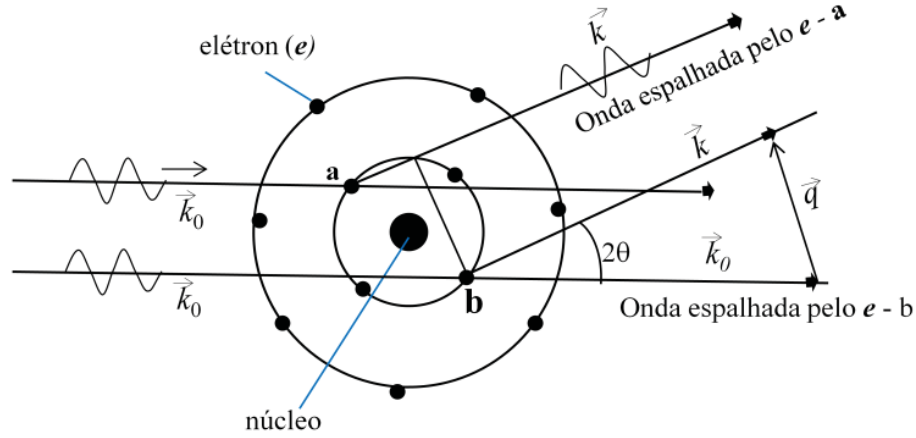


Figura 1 – Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição definida pelo vetor \vec{r}_j .

A amplitude de espalhamento pode ser escrita em função do vetor \vec{q} , o vetor de espalhamento, obtido dos vetores \vec{k}_0 e \vec{k} . Como representado na Figura 2, temos a definição do módulo do vetor de espalhamento e seu valor. A amplitude de espalhamento pode ser escrita em função do vetor \vec{q} , o vetor de espalhamento, obtido dos vetores \vec{k}_0 e \vec{k} . Como representado na Figura 2, temos a definição do módulo do vetor de espalhamento e seu valor.

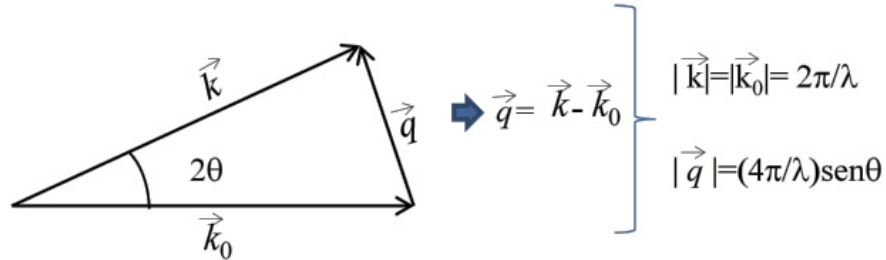


Figura 2 – Construção geométrica mostrando que $|\vec{q}| = (4\pi/\lambda)\sin\theta$.

Num sistema de N átomos a amplitude espalhada será [37]

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_j f_j(\vec{q}) e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}_j}. \quad (1.2)$$

A amplitude de espalhamento $A(\vec{q})$ não pode ser medida diretamente num experimento, a quantidade mensurável é a intensidade da radiação espalhada, $I(\vec{q})$. De acordo com a definição, a intensidade de espalhamento é o produto entre a amplitude e seu complexo conjugado [33]:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* = |A(\vec{q})|^2. \quad (1.3)$$

1.1.1 Espalhamento por um átomo e por uma partícula

O fator de espalhamento atômico do átomo j com n elétrons e fator de espalhamento f_e , considerando a densidade eletrônica $\rho = \rho(r)$ e o ponto espalhador com uma simetria esférica, é dado por [35]:

$$f_j = \sum_n f_e = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(\vec{r}) \left[\frac{\sin(qr)}{qr} \right] dr. \quad (1.4)$$

o número atômico Z , com simetria esférica, pode ser obtido por:

$$Z = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(\vec{r}) dr. \quad (1.5)$$

Para pequenos ângulos, das equações (1.4) e (1.5), temos que f_j se aproxima de Z . Assim, no intervalo correspondente às medidas de SAXS a variação de f_j é pequena e tem valor essencialmente igual a $f_j(0)$, ou seja, é igual ao número de elétrons do átomo j . Assim, na equação (1.2), temos que $f_j(\vec{q})$ pode ser substituída por equação contínua representando o número de elétrons da partícula espalhadora, por unidade de volume: $\rho(\vec{r})dV$, na qual $\rho(\vec{r})$ é a variação da densidade eletrônica em relação ao vetor de posição \vec{r} . Sendo assim a região atingida pelo feixe primário é dada pela expressão [33]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV. \quad (1.6)$$

Substituindo (1.6) na equação (1.2) temos:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1)} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2, \quad (1.7)$$

na qual $I_e(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^*$ é a intensidade espalhada por um elétron quando irradiado por um feixe com a mesma intensidade que o feixe incidente na amostra.

Da fórmula de Thomson [38], como utilizado na técnica de SAXS para ângulos pequenos temos aproximadamente como um fator unitário, temos que:

$$I_e(\vec{q}) \approx I_e = I_0 \frac{1}{L^2} r_e^2, \quad (1.8)$$

onde L é a distância entre a amostra e o ponto onde a intensidade é medida. Reescrevendo a equação (1.7) em termos de (1.8) e do vetor $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, temos:

$$I(\vec{q}) = I_0 \frac{1}{L^2} r_e^2 \int_V P(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV, \quad (1.9)$$

na qual:

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} - \vec{r}') dV. \quad (1.10)$$

A função $P(\vec{r})$ é a função de Patterson [38], expressa o valor médio da aproximação das densidades eletrônicas entre dois pontos separados pelo vetor \vec{r}' .

Para a resolução da equação (1.9) há duas aproximações que podem ser utilizadas para simplificar o processo [38]:

- O sistema é estatisticamente isotrópico de modo que $P(\vec{r})$ e $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ podem ser substituídos pelos seus valores tomados em média para todas as orientações possíveis do vetor \vec{r} , $P(r) = \langle P(\vec{r}) \rangle$ e $\text{sen}(qr)/qr$, respectivamente.
- Não existe ordem a longo alcance, ou seja, não há correlação entre pontos separados por distâncias muito superiores às dimensões das heterogeneidades de densidade eletrônica presentes na amostra. Nessa condição, para valores grandes de r , P deixa de ser função de r e assume valor constante igual ao quadrado da densidade eletrônica média $\langle \rho \rangle^2$. Substituindo $P = \langle \rho \rangle^2$ na equação (1.8), vemos que a contribuição desses pontos para a intensidade espalhada se restringe a valores de \vec{q} muito pequenos, que não contribuem para a curva de SAXS dentro do intervalo em \vec{q} acessível experimentalmente [33].

Considerando que ambas as aproximações podem ser aplicadas, a equação (1.8) pode ser reescrita da seguinte forma [33]:

$$I(q) = I_e V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \left[\frac{\text{sen}(qr)}{qr} \right] dr, \quad (1.11)$$

onde o fator $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ foi substituído pelo seu valor médio $\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \text{sen}(qr)/qr$, $dV = 4\pi r^2 dr$ e também que $\gamma(r)$ é a média, tomada sobre todas as orientações possíveis de \vec{r} , da função de correlação $\gamma(\vec{r})$, dada por:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \eta(\vec{r}) \eta(\vec{r} + \vec{r}') d\vec{r}'. \quad (1.12)$$

$\gamma(\vec{r})$ expressa a correlação das variações de densidade eletrônica $\eta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \langle \rho \rangle$ entre dois pontos separados pelo vetor \vec{r} . Aplicando a transformada de Fourier sobre a função (1.11) obtém-se a função correlação:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty \frac{\text{sen}(qr)}{qr} I(q) q^2 dq. \quad (1.13)$$

Fazendo uma análise com condições de contorno para $q = 0$ e $r = 0$, fazendo uso da série de MacLaurin, temos a aproximação $\text{sen}(qr)/qr \approx 1$ nas equações (1.11), (1.12) e (1.13), temos respectivamente que [38]:

$$I(0) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (1.14)$$

e

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty I(q) q^2 dq, \quad (1.15)$$

da qual podemos chegar a relação:

$$\gamma(0) = \langle \eta^2 \rangle = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} Q, \quad (1.16)$$

onde $\langle \eta^2 \rangle$ é o valor do quadrado das variações de densidade eletrônica.

Assim, temos que:

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3 V I_e} Q, \quad (1.17)$$

em que Q é conhecida como *invariante*, pois não é dependente dos detalhes da estrutura, sendo dado por:

$$Q = 4\pi \int_0^\infty I(q) q^2 dq. \quad (1.18)$$

O “invariante” Q nos diz que mesmo se o sistema mostrar alterações no padrão de espalhamento (sofrer alteração na sua forma), o resultado da integral permanecerá com seu valor constante, o que podemos observar da equação (1.17) [38]. Tais informações sobre o Q não serão utilizadas mais à frente neste dissertação.

1.2 Nanopartículas em matrizes homogêneas

Agora a análise das estruturas já não se passa no vácuo, mas em um meio, onde se faz necessário o uso de um sistema que é composto por duas densidades eletrônicas que são as densidades da partícula ρ_p e do meio em que estão imersas ρ_s .

Para tal sistema a função de correlação $\gamma(\vec{r})$, a partir da auto-convolução média da distribuição de densidade de espalhamento, primeiro introduzida por Debye e Bueche, é dada por [37]:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \int_V P(\vec{r}) d\omega = \langle \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) \rangle_\omega, \quad (1.19)$$

em que $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, pode ser reescrita como:

$$\gamma(\vec{r}) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(\vec{r}), \quad (1.20)$$

na qual $\Delta\rho = (\rho_p - \rho_s)$ e $\gamma_0(\vec{r})$ é denominada como “função característica”, que é dependente apenas da geometria da partícula. Esta é uma nova função de correlação, com valores que podem ser estimados.

Tratando-se de um sistema constituído de um meio e nanopartículas imersas no mesmo, podemos considerar algumas relações de $\gamma_0(\vec{r})$ se $r \geq D_{max}$, pois sendo D_{max} o valor do diâmetro máximo da nanopartícula, estaríamos localizado fora dela, é uma função decrescente, com valor máximo igual a 1 em $\vec{r} = 0$ temos também que o valor da integral de $\gamma_0(\vec{r})$ é igual ao volume V de partículas. De modo que para tal sistema, as equações (1.11), (1.13), (1.14) e (1.15) podem ser reescritas da forma:

$$I(q) = I_e V (\Delta\rho)^2 \int_0^{D_{max}} 4\pi r^2 \gamma_0(\vec{r}) \left[\frac{\text{sen}(qr)}{qr} \right] dr \quad (1.21)$$

$$(\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty \frac{\text{sen}(qr)}{qr} I(q) q^2 dq \quad (1.22)$$

$$I(0) = V (\Delta\rho)^2 \int_0^{D_{max}} 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr = V^2 (\Delta\rho)^2 \quad (1.23)$$

$$\gamma_0(0) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e (\Delta\rho)^2} \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (1.24)$$

1.2.1 Espalhamento por uma nanopartícula em uma matriz homogênea

Dessas relações, temos que a amplitude espalhada por uma partícula imersa em um meio de densidade ρ_0 constante é expressa por [37]:

$$A_1(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int [\rho(\vec{r}) - \rho_0] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (1.25)$$

Agora considerando uma partícula esférica temos que:

$$A_1(q) = A_e(q) \frac{4\pi}{q} \int [\rho(\vec{r}) - \rho_0] \text{sen}(qr) r dr \quad (1.26)$$

e

$$I_1(q) = I_e(q) \frac{16\pi^2}{q^2} \left\{ \int [\rho(\vec{r}) - \rho_0] \text{sen}(qr) r dr \right\}^2 \quad (1.27)$$

1.2.2 Espalhamento por um conjunto de nanopartículas

Considerando um conjunto de partículas que estão suficientemente afastadas umas das outras, a ponto de que os efeitos de interferência entre si sejam desprezáveis, tal sistema é chamado de diluído, e a intensidade total espalhada por esse sistema é dada pela soma das intensidades $I_i(\vec{q})$ espalhadas individualmente por cada uma das partículas [37]

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}). \quad (1.28)$$

Já a intensidade espalhada por um sistema constituído de n partículas idênticas, ou seja, se tratando de um sistema monodisperso, aleatoriamente orientadas, é [37]:

$$I(q) = n \langle I_1(\vec{q}) \rangle, \quad (1.29)$$

na qual, $\langle I_1(\vec{q}) \rangle = \langle A_1(\vec{q}) A_1^*(\vec{q}) \rangle$ representa a intensidade espalhada por uma partícula tomando a média de todas as orientações possíveis da mesma.

Temos ainda que a equação (1.29) pode ser reescrita em termos do fator normalizado $F(q)$ [33]:

$$I(q) = n I_e N_e^2 F(q), \quad (1.30)$$

na qual $F(q)$ é tal que F seja igual a uma unidade quando $q = 0$ e N_e é o número efetivo de elétrons que contribuem para o espalhamento.

Num sistema formado por partículas de mesma forma, mesma composição, porém com diferentes tamanhos, a intensidade é dada pela substituição da somatória por uma integral expressa por [37]:

$$I(q) = \int I(q, D) N(D) dD, \quad (1.31)$$

onde D representa o tamanho da partícula e é uma função contínua que descreve o número de partículas com tamanho entre D e $D + dD$. Sendo o sistema constituído de partículas com densidade eletrônica ρ_p imersas num meio homogêneo com densidade eletrônica ρ_0 , então a intensidade espalhada pode ser escrita como [37]:

$$I(q) = I_e (\rho_p - \rho_0)^2 \int \nu(D)^2 F(q, D) N(D) dD, \quad (1.32)$$

o qual $\nu(D)$ e $F(q, D)$ são o volume e o fator de forma associados à partícula com tamanho D . No caso de partículas esféricas, D pode ser representado pelo raio R da esfera, de modo que $\nu(R) = 4\pi R^3/3$ e $F(q, R)$ é dado a partir da equação (1.23) [33]:

$$F(q, R) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2, \quad (1.33)$$

agora substituindo $\nu(R)$ e $F(q, R)$ em (1.32) temos[37]:

$$I(q) = I_e(\rho_p - \rho_0)^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \int \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 N(R) dR. \quad (1.34)$$

Dessa equação podemos, através da curva de SAXS experimental, obter função $N(R)$, da qual são determinados os parâmetros que caracterizam o sistema, como o raio médio $\langle R \rangle$ e a dispersão relativa em tamanho das partículas $\sigma_R/\langle R \rangle$. Os valores de n , $\langle R \rangle$ e $\sigma_R/\langle R \rangle$ em função de $N(R)$, são dados por:

$$n = \frac{1}{V} \int N(R) dR, \quad (1.35)$$

$$\langle R \rangle = \frac{\int R N(R) dR}{n}, \quad (1.36)$$

$$\frac{\sigma_R}{\langle R \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{\int (R - \langle R \rangle)^2 N(R) dR}{n}}}{\langle R \rangle}, \quad (1.37)$$

de modo que os resultados obtidos das curvas experimentais de SAXS podem ser comparados com os modelos teóricos que predizem a forma de $N(R)$ assim como a dependência de n , $\langle R \rangle$ e $\sigma_R/\langle R \rangle$.

1.2.3 Sistema com duas fases: Intensidade integrada e fração em volume

Dado um sistema com duas fases 1 e 2 de densidades eletrônicas ρ_1 e ρ_2 . Usando o volume ocupado por cada uma em V como φ_1 e φ_2 , temos que a densidade eletrônica média e a média do quadrado da flutuação serão dadas por [34]:

$$\langle \rho \rangle = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2 \quad (1.38)$$

e

$$\langle \eta^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2. \quad (1.39)$$

Sabendo que $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$, podemos reescrever φ_2 em função de φ_1 e substituindo (1.39) em (1.17), teremos:

$$\frac{Q}{V} = I_e(2\pi)^3(\rho_1 - \rho_2)^2\varphi_1(1 - \varphi_1). \quad (1.40)$$

Isolando φ_1 na equação (1.40) obtemos a equação:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{4} - \frac{Q}{8\pi^3(\rho_1 - \rho_2)^2 I_e V} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.41)$$

de modo que podemos obter a fração de volume a partir da integral da invariante, Q . Se $\varphi_1 \ll 1$ então podemos dizer que $\varphi_1(1 - \varphi_1) \approx \varphi$ e utilizando essa aproximação em (1.40), obtemos:

$$\varphi \approx \frac{Q}{8\pi^3(\rho_1 - \rho_2)^2 I_e V}. \quad (1.42)$$

1.3 Lei de Porod

Das propriedades de análise das transformadas de Fourier temos que, para valores altos de q , a intensidade espalhada $I(q)$ tem o comportamento relacionado à função $\gamma(r)$ para valores pequenos de r . A função $\gamma(r)$, para valores pequenos de r pode ser aproximada para [38]:

$$\gamma(r) = \varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \left(1 - \frac{S}{4V\varphi_1\varphi_2}r + \dots \right), \quad (1.43)$$

na qual φ_1 e φ_2 são as frações de volume de cada fase e S/V é a área das interfaces por unidade de volume da amostra. Substituindo as equações (1.39) e (1.43) na equação (1.11), temos:

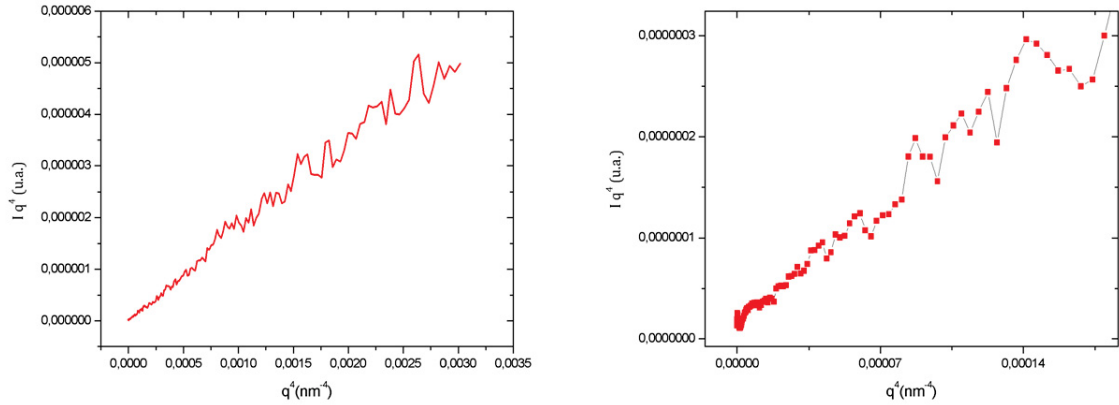
$$I(q) = I_e V \varphi_1 \varphi_2 (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \left(1 - \frac{S}{4V\varphi_1\varphi_2}r + \dots \right) \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (1.44)$$

Resolvendo a integral a cima por partes obtemos:

$$I(q) \approx 2\pi I_e \frac{(\Delta\rho)^2 S}{q^4}, \quad (1.45)$$

onde S é a superfície total de interface irradiada pelo feixe incidente de raios X.

A equação (1.45) é conhecida também com *Lei de Porod*. Para valores grandes de q , temos que o produto é:

(a) – Gráfico de $Iq^4 \times q^4$.

(b) – Região de Porod

Figura 3 – Gráficos de Porod

$$K = I(q)q^4 = 2\pi I_e(\Delta\rho)^2 S, \quad (1.46)$$

sendo constante e proporcional a área da superfície de interface irradiada. Na qual, K é denominado como *constante de Porod*[38], onde é dado, experimentalmente, pelo produto $I(q)q^4$ para altos ângulos no intervalo no qual há o comportamento linear entre $I(q)$ e $1/q^4$, como mostrado na Figura 3.

1.4 Lei de Guinier

Ela é válida para a intensidade de espalhamento $I(q)$, agora observando os valores pequenos de q . Considerando inicialmente o espalhamento produzido por um sistema diluído formado por n partículas idênticas, Guinier mostrou que expandindo a função $\text{sen}(qr)/qr$ fazendo $q \rightarrow 0$ podemos determinar o raio de giro em relação ao centro de massa, R_g , correspondente à distância média quadrática dos elétrons da partícula ao redor do centro de sua densidade eletrônica.

Para chegar à expressão que descreve a intensidade espalhada nessa região, utiliza-se da série de MacLaurin na função $\text{sen}(qr)/qr$, de modo que obtemos:

$$\frac{\text{sen}(qr)}{qr} = 1 - \frac{(qr)^2}{3!} + \frac{(qr)^4}{5!} + \dots \quad (1.47)$$

Utilizando apenas os dois primeiros termos da série, e aplicando na equação 1.11, fica:

$$I(\vec{q}) = I_e V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \left(1 - \frac{(qr)^2}{3!} \right). \quad (1.48)$$

Considerando um sistema com n partículas, a intensidade espalhada será n vezes a contribuição de cada partícula espalhadora, utilizando

$$I(0) = I_e V \int_V 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (1.49)$$

na equação (1.48), temos:

$$I(q) = I(0) \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right), \quad (1.50)$$

na qual o raio de giro R_g é definido como[37]:

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^4 \gamma(r)}{\int_V r^2 \gamma(r)}. \quad (1.51)$$

A partir da equação (1.48), analisando o termo $(1 - q^2 R_g^2/3)$, vemos que ele pode ser substituído pela função $e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$ na série de McLaurin [33]. De modo que a intensidade em função de q fica

$$I(q) = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}, \quad (1.52)$$

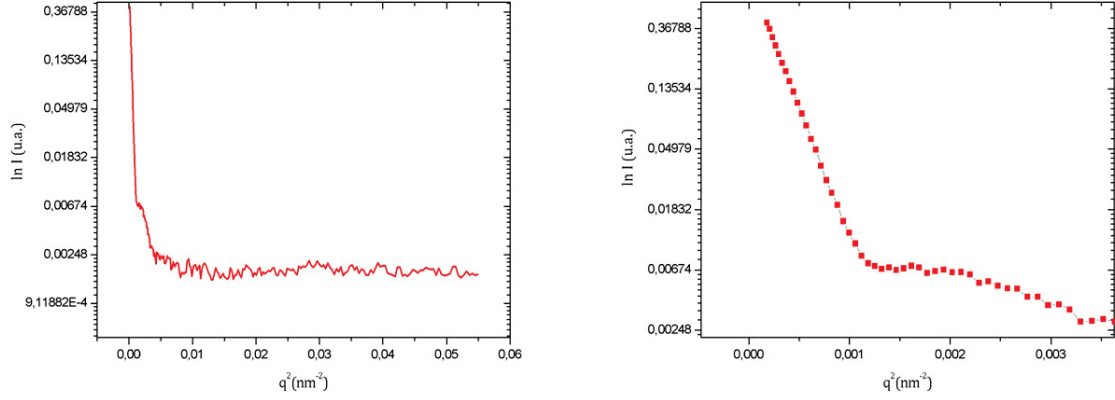
que é a chamada de *Lei de Guinier*, aplicada na região para valores pequenos do vetor de espalhamento ($q \rightarrow 0$). O raio de giro R_g pode ser determinado a partir da curva de SAXS experimental $\ln[I(q)] \times q^2$, onde o coeficiente angular da reta ajustada sobre os pontos iniciais da curva é igual a $-R_g^2/3$, como mostrado na Figura 4. Para partículas esféricas, a equação (1.52) é uma boa aproximação para a intensidade espalhada no intervalo em q para o qual $qR_g < 1,3$ [33].

Já para um sistema diluído formado por partículas com a mesma forma, porém de diferentes tamanhos caracterizados pelo parâmetro D , pode-se aproximar a intensidade espalhada para valores pequenos de q pela soma das intensidades de cada partícula, no limite de $q \rightarrow 0$ [33].

$$I(q) = \int I_D(0, D) N(D) dD - \frac{q^2}{3} \int I_D(0, D) R_G^2(D) N(D) dD, \quad (1.53)$$

na qual, $I_D(0, D)$ é a intensidade espalhada por uma partícula de tamanho D em $q = 0$.

Ainda podemos reescrever a equação acima a partir da equação (1.30), que nos diz que $I_D(0, D) = I_e [N_e(D)]^2$, então temos:

(a) – Gráfico de $\ln[I(q)] \times q^2$.

(b) – Região de Guinier.

Figura 4 – Gráficos de Guinier

$$I(q) = I(0) \left(1 - \frac{R_G^2}{3} q^2 \right), \quad (1.54)$$

onde $I(0) = I_e \int [N_e(D)]^2 N(D) dD$ é a intensidade total espalhada em $q = 0$ e também

$$R_G^2 = \frac{\int [N_e(D)]^2 R_g^2 N(D) dD}{\int [N_e(D)]^2 N(D) dD}, \quad (1.55)$$

que é denominado *raio de giro médio de Guinier* [33].

Considerando que o número efetivo de elétrons que contribui para o espalhamento seja $N_e = (\rho_p - \rho_0)v(D)$, na qual $v(D)$ é o volume da partícula, temos que a equação (1.55), fica:

$$R_G^2 = \frac{\int v(D) R_g^2 N(D) dD}{\int v(D) N(D) dD}. \quad (1.56)$$

Para partículas esféricas teremos:

$$R_G^2 = \frac{3 \int R^8 N(R) dR}{5 \int R^6 N(R) dR}, \quad (1.57)$$

onde $N(R)dR$ representa o número de partículas com raio entre R e $R + dR$.

1.5 Modelos teóricos de fusão de nanopartículas

Vários modelos teóricos têm sido propostos para descrever a dependência da temperatura de fusão de nanopartículas esféricas com o seu valor de raio. Nesta seção

serão descritos alguns desses modelos [39].

1.5.1 Modelo de Fusão Homogênea

O modelo de fusão homogênea foi estabelecido assumindo que as partículas líquidas e sólidas de mesma massa estão em equilíbrio com seu vapor comum [29, 40, 41, 42]. A energia livre de Gibbs da partícula sólida de raio r é modificada por um termo extra dado por: $2\gamma V/r$, ou seja, a energia livre da partícula sólida ($G_s(r_s)$) é

$$G_s(r_s) = G_s(\infty) + 2\gamma_{sv}V_s/r_s \quad (1.58)$$

e para a partícula líquida ($G_l(r_l)$) é

$$G_l(r_l) = G_l(\infty) + 2\gamma_{lv}V_l/r_l, \quad (1.59)$$

onde V_s e V_l são, respectivamente, os volumes das partículas sólidas e líquidas, $G_s(\infty)$ e $G_l(\infty)$ são as energias livres do sólido *bulk* e líquido *bulk*, e γ_{sv} e γ_{lv} são as energias de interface das interfaces sólido-vapor e líquido-vapor, respectivamente. Para tal, o estado de equilíbrio é dado quando:

$$G_s(r_s) = G_l(r_l). \quad (1.60)$$

A partir da Equação (1.60), a combinação das Equações (1.58) e (1.59) leva à temperatura de fusão dependente do tamanho de nanopartículas ($T_m(r_s)$) dada por

$$T_m(r_s) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s r_s L_m} [\gamma_{sv} - \gamma_{lv}(\rho_s - \rho_l)^{2/3}] \right\}, \quad (1.61)$$

onde ρ_s e ρ_l são as densidades da fase sólida e líquida respectivamente, e L_m e T_0 são o calor latente de fusão e a temperatura de fusão do *bulk*. Esta equação é similar à equação de Thomson [43], porém, com contribuições da energia de superfície das fases sólida e líquida.

1.5.2 Modelo de fusão da camada líquida

No modelo de fusão de camada líquida [41, 42, 44, 45] considera-se uma partícula sólida revestida por uma camada líquida fina. O ponto de fusão das partículas é dado pela temperatura de equilíbrio da partícula sólida com a casca líquida. Utilizando a abordagem

termodinâmica mostrada anteriormente, o ponto de fusão dependente do tamanho das partículas é função da espessura da camada líquida (δ) e dado por:

$$T_m(r_s) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s r_s L_m} \left[\frac{\gamma_{sl}}{1 - \delta/r_s} + \gamma_{lv} (1 - \rho_s/\rho_l) \right] \right\}, \quad (1.62)$$

onde γ_{sl} é a energia de interface sólido-líquido do material que forma a nanopartícula.

O valor de δ é determinado pelo ajuste da teoria com os dados experimentais.

1.5.3 Modelo de nucleação e crescimento de líquidos

Couchman e Jesser [46, 47, 48] trataram a fusão de nanopartículas como um processo de nucleação e crescimento de líquidos. Se trata de uma camada líquida externa que circunda a fase sólida e se move para o sólido com a ajuda de uma energia de ativação. Se uma camada líquida for formada na superfície da partícula, a mudança de energia livre do sistema pode ser escrita como:

$$\Delta G = \frac{L_m(T_0 - T)}{T_0} \times \frac{4\pi}{3} [r^3 - (r - \delta)^3] + \gamma_{sl} 4\pi(r - \delta)^2 + (\gamma_{lv} - \gamma_{sv}) 4\pi r^2, \quad (1.63)$$

na qual é negligenciada a diferença de volume atômico do sólido e do líquido.

Tal função tem um valor estacionário com respeito a δ à temperatura constante quando

$$\frac{L_m(T_0 - T)}{T_0} = \frac{2\gamma_{sl}}{r - \delta}. \quad (1.64)$$

A Equação (1.64) representa a condição em que o núcleo sólido tem o mesmo potencial químico da camada líquida ao seu redor, definindo um equilíbrio químico instável entre eles. Também é semelhante à Equação (1.62), que é modelo de fusão da camada líquida, porém negligenciando a diferença de volume sólido-líquido.

De acordo com esse modelo, o limite inferior da temperatura de fusão quando a nanopartículas estiverem embebidas numa dada matriz sólida é dado por:

$$T_m(r) = T_0 \left(1 - 3 \frac{(\gamma_{ms} - \gamma_{ml})}{\rho r L_m} \right), \quad (1.65)$$

onde γ_{ms} e γ_{ml} são as energias de interface matriz-sólido e matriz-líquido, respectivamente. A diferença entre as energias de interface escritas em termos do ângulo de contato entre a partícula e a matriz (θ) é dada por:

$$\gamma_{ml} - \gamma_{ms} = \gamma_{sl} \cos(\theta), \quad (1.66)$$

onde γ_{sl} é a energia de interface sólido-líquido.

Quando $90^\circ < \theta < 180^\circ$ temos $0 < \gamma_{ms} - \gamma_{ml} < \gamma_{sl}$ resultando na diminuição da temperatura de fusão.

Por outro lado, quando $\theta < 90^\circ$ teremos $\gamma_{ms} - \gamma_{ml} < 0$, o que resulta numa interface coerente ou semi-coerente entre a matriz e a partícula. Nessa caso a temperatura de fusão é esperada ser maior do que a temperatura de fusão do material com a superfície livre.

1.5.4 Modelo vibracional

Resultados mostram que a fusão de nanopartículas segue a regra do critério Lindemann [21, 49, 50]. A ideia básica é que o comportamento de fusão de uma nanopartícula está relacionado à razão entre o desvio quadrático médio dos átomos na superfície (σ_s^*) e o desvio quadrático médio dos átomos dentro de um sólido (σ_v) é λ . Se $\lambda > 1$, é prevista uma diminuição no ponto de fusão, como no caso de nanopartículas livres.

Essa ideia também foi introduzida na fusão de partículas incorporadas, na qual Shi [49] considerou a amplitude das vibrações térmicas para átomos de superfície em comparação com as interiores, e desenvolveu um modelo para explicar a supressão dependente de tamanho ou elevação da temperatura de fusão dos nanocristais devido à supressão ou intensificação das vibrações térmicas de átomos próximos à superfície ou interfaces. De acordo com o modelo de Shi, a temperatura de fusão de um nanocristais de raio r ($T_m(r)$) é dada por:

$$\frac{T_m(r)}{T_0(r)} = \frac{\sigma_m^2(\infty)}{\sigma_m^2(r)} = \exp - \frac{(\lambda - 1)}{\left(\frac{r}{3h} - 1\right)}, \quad (1.67)$$

onde h é aproximadamente a espessura de uma monocamada de átomos na superfície do material *bulk* e $3h$ é o raio para o qual todos os átomos do nanocristal estão localizados na sua superfície.

É visto a partir do modelo acima que a temperatura de fusão depende do valor de λ . Para nanocristais livres, $\lambda > 1$, é esperada uma depressão na temperatura de fusão dependente do tamanho. No entanto, se as vibrações térmicas dos átomos da superfície puderem ser efetivamente suprimidas pelo confinamento de uma matriz, a tal ponto que $\lambda < 1$, é previsto um aumento na temperatura de fusão dependente do tamanho.

Posteriormente, Jiang e colaboradores [51, 52] estenderam o modelo e obtiveram uma fórmula simples para o cálculo de λ para interpretar a depressão na temperatura de fusão de nanocristais embebidos em matrizes:

$$\lambda = [2S_{vib}/(3r_{gas})] + 1, \quad (1.68)$$

onde S_{vib} é a componente vibracional da entropia de fusão em T_0 e r_{gas} é a constante dos gases.

Substituindo esse resultado na Equação (1.67) temos que a temperatura de fusão pode ser escrita como:

$$T_m(R) = T_0 \exp \left[-\frac{\left(\frac{2S_{vib}}{3r_{gas}} \right)}{\left(\frac{R}{R_0} - 1 \right)} \right], \quad (1.69)$$

onde $R_0 = 3h$. Tal equação indica uma relação exponencial entre a temperatura de fusão T_m e o raio R de um nanocristal esférico.

2 DETERMINAÇÃO DE $T_m(R)$ PARTIR DE DADOS DE SAXS

Neste capítulo descreveremos o modelo proposto nesta dissertação visando a determinação da temperatura de fusão T_m de nanopartículas esféricas em função do seu valor de raio R utilizando medidas de SAXS tomadas em diferentes temperaturas indo desde a temperatura ambiente até temperaturas acima da fusão das nanopartículas.

Para nanocristais livres ou no caso em que as nanopartículas são confinadas em uma matriz com fraca interação entre os átomos em sua superfície e os átomos dentro da matriz - não formando ligações químicas - a temperatura de fusão diminui com a diminuição do raio dos nanocristais. No caso geral, dependendo da temperatura, podem coexistir nanopartículas líquidas (menores) juntamente com partículas em estado cristalino. Nesse caso, a intensidade SAXS de um conjunto diluído de nanopartículas esféricas em função da temperatura é dada por

$$I(q, T) = \int_{R_{min}}^{R_m(T)} |F_l[R_l(T), q]|^2 N[R(T_0)] dR + \int_{R_m(T)}^{\infty} |F_c[R_c(T), q]|^2 N[R(T_0)] dR, \quad (2.1)$$

onde a primeira integral se refere à intensidade espalhada pela partículas em estado líquido, cujo raio é menor do que o raio das nanopartículas que fundem na temperatura T , $R_m(T)$, e a segunda integral representa a intensidade devida às nanopartículas em estado cristalino (sólido), que possuem raio maior do que $R_m(T)$. Na Equação 2.1, $N[R(T_0)]dR$ é a função de distribuição de raios, definida como o número de nanopartículas com raio entre R e $R+dR$, T_0 é a temperatura na qual a função $N[R(T_0)]$ é determinada. Os subscritos l e c se referem aos estados líquido e cristalino, respectivamente. A variável q é o módulo do vetor de espalhamento dado por $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, onde θ é metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda do raio X.

Definindo uma função $\phi(qR)$ como

$$\phi(qR) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{qR^3}, \quad (2.2)$$

a amplitude de espalhamento de uma nanopartícula fundida (líquida) com raio R_l , $F_l[R_l(T), q]$, e a amplitude de espalhamento de uma nanopartícula cristalina com raio R_c , $F_c[R_c(T), q]$, são dadas por

$$F_l[R_l(T), q] = \frac{4\pi}{3}[R_l(T)]^3[\rho_{el}(T, R_l) - \rho_{ev}(T)]\phi[qR_l(T)] \quad (2.3)$$

e

$$F_c[R_c(T), q] = \frac{4\pi}{3}[R_c(T)]^3[\rho_{ec}(T, R_c) - \rho_{ev}(T)]\phi[qR_c(T)], \quad (2.4)$$

respectivamente. Nas equações 2.3 e 2.4 ρ_{el} e ρ_{ec} são as densidades eletrônicas das fases líquida e cristalina, respectivamente, e ρ_{ev} é a densidade eletrônica da matriz vítrea na qual as nanopartículas estão incorporadas.

Além da mudança no valor do raio e na densidade eletrônica das nanopartículas devido à fusão, também é esperado que esses parâmetros variem com a temperatura como consequência da expansão térmica.

Como será discutido em detalhes na próxima seção, a densidade eletrônica e o tamanho das partículas também são afetados pelas compressões geradas nas mesmas devido à significativa razão superfície/volume.

O raio de uma nanopartícula após a fusão R_l e o raio imediatamente antes da fusão R_c são simplesmente relacionados por

$$R_l = R_c \left[\frac{\rho_c}{\rho_l} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

onde ρ_c e ρ_l são as massas específicas das fases cristalina e líquida, respectivamente.

2.1 Contração das nanopartículas devido à razão superfície/volume elevada

Para calcular a intensidade do SAXS usando as equações (2.1) a (2.5) são necessários os valores das densidades eletrônicas das nanopartículas em todas as temperaturas e nos estados cristalino e líquido. Como consequência da expansão térmica, o volume das nanopartículas aumenta com a temperatura e, portanto, sua densidade diminui.

Outro efeito sobre a densidade de elétrons, ou de modo equivalente sobre a massa específica das nanopartículas, vem do estresse intrínseco dependente do tamanho, resultante da grande razão superfície/volume que ocorre para as nanopartículas [50]. Para nanocristais com superfície livre - ou para nanocristais embebidos em uma matriz, no caso particular onde a interação entre os átomos da superfície da nanopartícula e da matriz é fraca - as forças de atração nos átomos da superfície do nanocristal produzidos pelos átomos no

interior do nanocristal resultam em uma tensão compressiva e, portanto, numa diminuição no volume das nanopartículas. Devido ao aumento na razão superfície/volume a magnitude dessa tensão aumenta na medida em que o raio das nanopartículas diminui, levando a um aumento na densidade de elétrons ou na massa específica das nanopartículas.

Em analogia com a contração do parâmetro de rede em uma estrutura cristalina, a contração relativa de uma partícula esférica é definida como

$$\epsilon = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R_0}, \quad (2.6)$$

onde R_0 e R são o raio antes e depois da contração, respectivamente. Em termos da mudança relativa de seu volume, $\Delta V/V_0$, ou alternativamente da mudança relativa na massa específica, $\Delta\rho/\rho_0$, a contração para pequenos valores da tensão é dada por:

$$\epsilon = \frac{\Delta V_0}{3V_0} = -\frac{\Delta\rho}{3\rho_0} \quad (2.7)$$

onde $\Delta V/V_0 = (V - V_0)/V_0$ e $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho - \rho_0)/\rho_0$; V_0 e ρ_0 são o volume e a massa específica, respectivamente, da esfera não contraída (na prática, esses são os valores dentro da fase bulk para a qual não é esperada uma contração dependente do tamanho) e V é o volume e ρ é a massa específica, como consequência da tensão dependente do tamanho.

A diferença de pressão dentro e fora uma nanopartícula esférica de raio R é dada por:

$$\Delta P = \frac{2f}{R}, \quad (2.8)$$

onde f é a tensão superficial que indica o trabalho reversível por unidade de área devido à deformação elástica.

Combinando a equação (2.8) com a definição de compressibilidade, $\kappa = -\Delta V/(V_0\Delta P)$, temos

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{2\kappa f}{R}. \quad (2.9)$$

Usando a equação (2.9) na equação (2.7) obtém-se a contração de raio relativa dependente do tamanho dos nanocristais esféricos, ϵ_c , e o raio R pode ser determinado pela relação

$$\epsilon_c = -\frac{2\kappa_c f_c}{3R}, \quad (2.10)$$

onde κ_c e f_c são a compressibilidade e a tensão superficial, respectivamente, do cristal *bulk*. Liang *et al.* mostra que a tensão superficial é dada por [53]

$$f_c = \sqrt{\frac{3\gamma_{sl}h}{4\kappa_c}}, \quad (2.11)$$

no qual h é o diâmetro atômico e γ_{sl} é o coeficiente de tensão superficial para formar uma nova superfície sólida. A relação de γ_{sl} derivada da equação de Gibbs-Thompson leva a [53]

$$\gamma_{sl} = \frac{2hS_{vib}H_m}{3V_{mol}r_{gas}}, \quad (2.12)$$

sendo S_{vib} a parte vibracional da entropia de fusão, H_m e V_{mol} a entalpia de fusão e o volume molar, respectivamente, do cristal *bulk*, e r_{gas} é a constante dos gases ideais. Para nanopartículas líquidas de superfície livre a tensão superficial pode ser simplificada para [54]

$$f_l = \gamma_{vl} \quad (2.13)$$

onde γ_{vl} é o coeficiente de tensão superficial do vapor/líquido. Combinando a equação (2.13) com as equações (2.7), (2.8) e (2.9) a relação de dependência entre o tamanho e a contração sob nanogotas esféricas, ϵ_l , se torna

$$\epsilon_l = -\frac{2\kappa_l\gamma_{vl}}{3R}, \quad (2.14)$$

na qual κ_l é a compressibilidade do *bulk* na fase líquida.

Da equação (2.7) temos que a massa específica das nanopartículas líquidas e cristalinas são determinadas pela equação

$$\rho(T) = \rho_0(T)(1 - 3\epsilon), \quad (2.15)$$

onde $\rho_0(T)$ é a massa específica do *bulk* na temperatura T .

2.2 Efeito da expansão térmica

O valor de ρ_0 em uma temperatura T é calculado de um valor de ρ_0 já conhecido a uma temperatura T_0 utilizando a relação

$$\rho_0(T) = \rho_0(T_0)[1 - \beta(T - T_0)], \quad (2.16)$$

na qual β é o coeficiente de expansão volumétrica.

A densidade eletrônica pode ser calculada utilizando a relação

$$\rho_e(T) = \frac{\sum f_i N_A Z_i}{M} \rho(T), \quad (2.17)$$

onde Z_i e f_i são o número atômico e a fração de átomos do elemento i no composto, respectivamente, N_A é o número de Avogadro e M é a massa molecular. Para compostos de um único elemento a equação acima pode ser simplificada para $\rho_e = Z\rho(T)/M$.

As equações (2.15), (2.16) e (2.17) podem ser aplicadas tanto para nanopartículas cristalinas quanto líquidas. Portanto, os parâmetros ρ , ρ_0 , ϵ , β e ρ_e que aparecem nessas equações devem ser usados para as fases correspondentes, visto que os parâmetros para a fase líquida são, em geral, diferentes dos da fase cristalina.

2.3 Simulações utilizando parâmetros do material *bulk*

Para verificar a viabilidade do uso da técnica de SAXS na detecção das transições sólido-líquido e também os efeitos de expansão térmica das fases cristalina e líquida, foram calculadas as intensidades de SAXS como função da temperatura em um dado valor de q . Nesses cálculos foram utilizando parâmetros termodinâmicos do Bi e do Pb em tamanho macroscópico. As intensidades foram calculadas utilizando a Equação 2.1. Nas simulações supôs-se que a função de distribuição em valores de R era descrita por uma gaussiana com raio médio de 43,4 Å e dispersão de raio (desvio padrão) igual a 11 Å.

Nos gráficos da Figura 5 são visíveis três regiões distintas. No início de cada curva, em temperaturas menores, observa-se uma diminuição da intensidade na medida em que a temperatura aumenta. Esse comportamento se deve à diminuição na densidade das nanopartículas como consequência da expansão térmica da fase cristalina. O mesmo comportamento é observado para temperaturas maiores, porém nesse caso isso se deve a expansão das nanopartículas em estado líquido. A diferença na inclinação da curva nessas regiões está associada à diferença nos coeficientes de expansão térmica das diversas fases e materiais.

No caso do Pb, observa-se uma diminuição na intensidade no intervalo entre 500 K e 550 K. Essa diminuição é atribuída à diminuição na densidades das nanopartículas de Pb ao passarem da fase sólida (mais densa) para a fase líquida (menos densa). Para o caso do Bi, por outro lado, nota-se um aumento na intensidade de SAXS com o aumento da temperatura maiores ou menos no mesmo intervalo. Essa diferença no comportamento se deve ao aumento na densidade do Bi ao passar da fase sólida para a líquida. O fato dessas transições se darem numa dada faixa finita de temperatura se deve ao fato de que nanocristais com diferentes valores de raio fundem em diferentes temperaturas. As variações na intensidade na região correspondente ao início e final da fusão foram de cerca de 5 % para o Pb e 2% para o Bi.

Essas variações são muito maiores do que o ruído estatístico nas curvas de intensidade de SAXS, o que mostra que a técnica seria sensível às transições sólido líquido, bem como para a determinação dos coeficientes de expansão térmica.

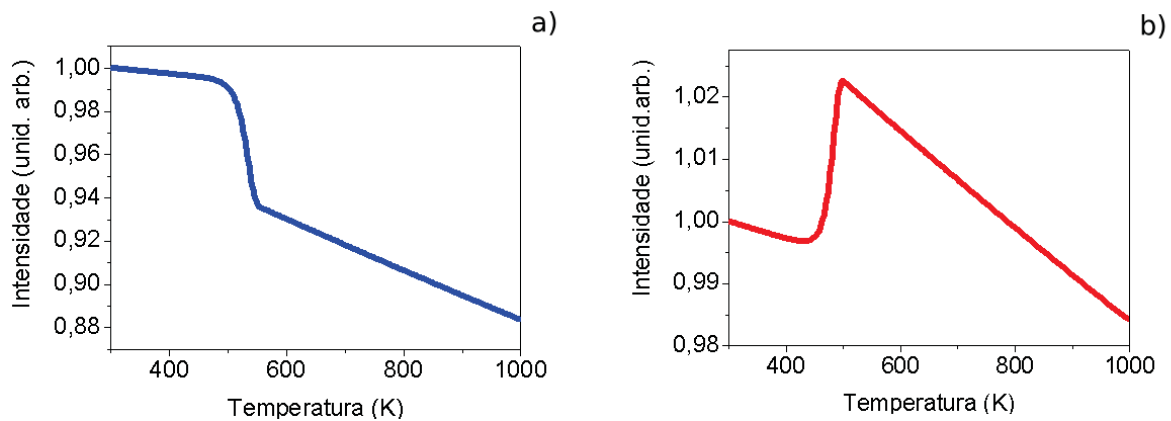


Figura 5 – Intensidade de SAXS como função da temperatura para $q = 0.03371 \text{ \AA}^{-1}$. Nesta simulação foram utilizados os valores correspondentes ao material *bulk* para o Pb (a) e para o Bi (b)

Na Figura 6 estão mostradas as intensidades de SAXS em função da temperatura para $q = 0.03371 \text{ \AA}^{-1}$ calculadas para três diferentes distribuições em tamanho de nanopartículas de Pb. Nota-se um deslocamento da região onde se dá a transição para valores de T maiores na medida em que os valores de dispersão em tamanho aumentam. Isso se deve ao fato de que para dispersões em tamanho maiores o número de partículas maiores aumenta e portanto eleva-se também a temperatura de fusão dessa nanopartículas.

Já na Figura 7 são mostradas as intensidades de SAXS em função da temperatura para $q = 0.03371 \text{ \AA}^{-1}$ calculadas para três diferentes valores de raio médio de nanopartículas de Pb mantendo a dispersão relativa de raio em $\sigma / \langle R \rangle = 0,25$. Nota-se uma diminuição na queda da intensidade e também um deslocamento da região onde se dá a transição, quanto menor o raio médio maior a diferença entre a temperatura de fusão do Pb *bulk*. Isso se deve ao fato de que quanto maior o tamanho das nanopartículas maior é a queda

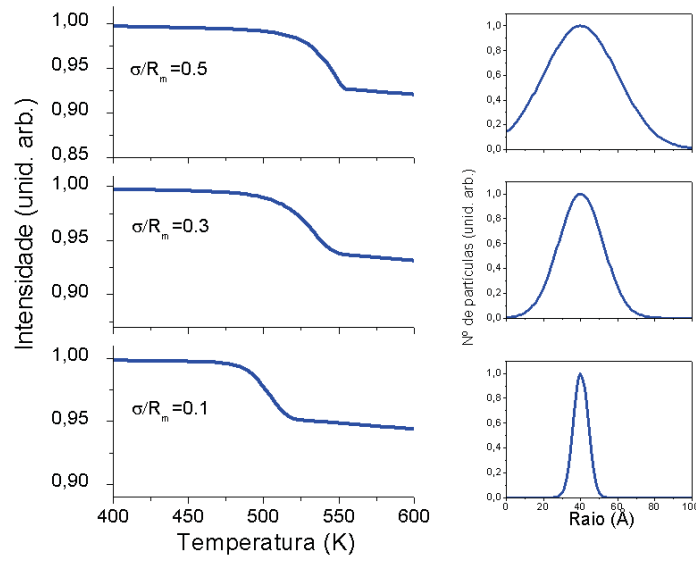


Figura 6 – Efeito da dispersão em tamanho. Esquerda: Intensidades de SAXS para $q = 0.03371 \text{ \AA}^{-1}$ calculadas em função da temperatura para nanopartículas de Pb com diferentes valores de dispersão relativa em tamanho. Direita: Função que representa a distribuição de raios correspondentes.

da intensidade, pois espalham mais que as menores, e com isso temos também que quanto menor as nanopartículas menor sua temperatura de fusão.

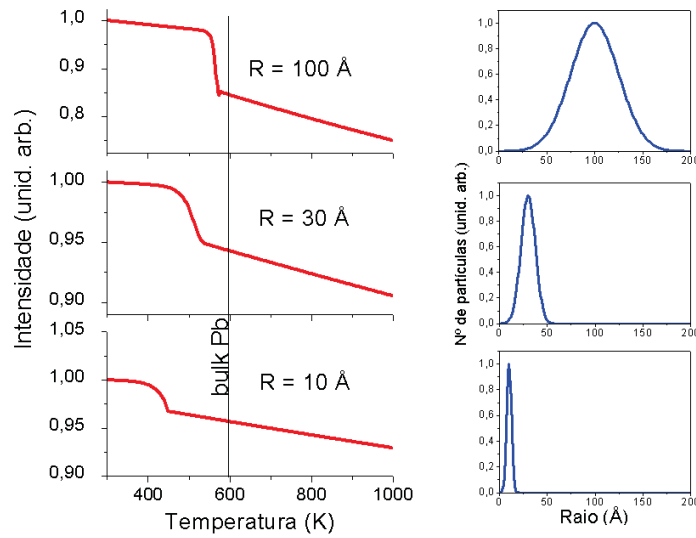


Figura 7 – Efeito do raio médio. Esquerda: Intensidades de SAXS para $q = 0.03371 \text{ \AA}^{-1}$ calculadas em função da temperatura para nanopartículas de Pb com diferentes valores de raio médio. Direita: Função que representa a distribuição de raios correspondentes.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras

As amostras de Bismuto em matriz vítrea sódio-borato foram preparadas segundo a equação estequiométrica: $72B_2O_3 + 28Na_2CO_3 + 3SnO + Bi_2O_3$. Os reagentes em pó da SIGMA-ALDRICH com pureza acima de 99% foram pesados e triturados usando almofariz e pistilo de ágata. Em seguida, pequenas quantidades, aproximadamente 5 g, do material total preparado (75 g) foram colocadas num cadinho de alumina e em seguida fundidas em um forno elétrico (EDG Titan 98) a 1045 °C durante 1 h em vácuo, como mostrado na Figura 8:



Figura 8 – (a) Almofariz e pistilo de ágata; (b) forno elétrico.

O esquema do processo de obtenção das amostras está representado na Figura (9), na qual após a fusão dos reagentes (a), o material foi retirado do forno (b), escoado do cadinho (c) e resfriado rapidamente através do processo conhecido como *splat cooling* (d). Tal processo consiste em resfriar rapidamente o líquido fundido, e para isso são utilizados dois discos metálicos à temperatura ambiente para prensar o líquido. Um dos cilindros metálicos permanece fixo enquanto o outro colide com o primeiro através do acionamento por um cilindro pneumático. O líquido é derramado entre os dois cilindros, e ao colidirem, pressionam e resfriam os reagentes fundidos criando uma fina lâmina de vidro (100-200 μm) (e).

As lâminas de vidro produzidas foram coletadas e separadas. As lâminas com maiores medidas e com menor espessura foram selecionadas para serem tratadas termicamente. Durante o tratamento térmico há a nucleação e crescimento de nanopartículas [55, 56, 57, 58, 59], e com o intuito de obter amostras com diferentes tamanhos médios de nanopartículas, diversas amostras foram tratadas em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de

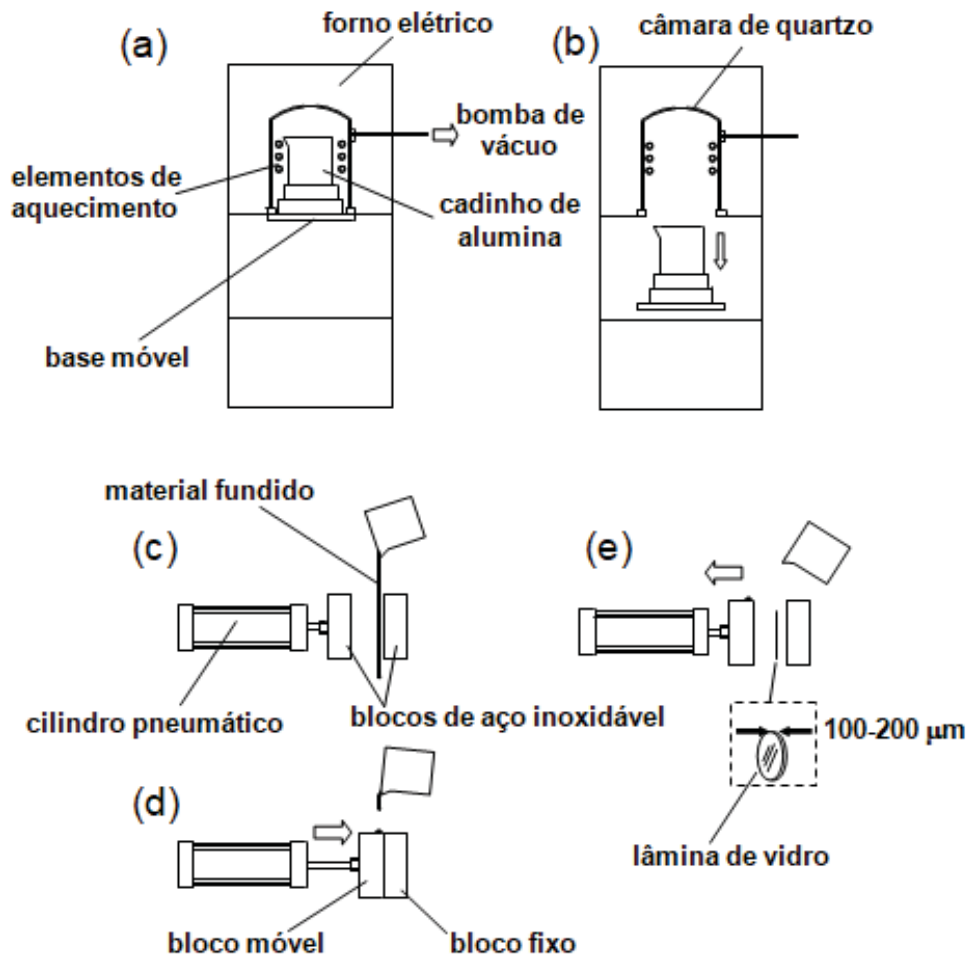


Figura 9 – Representação esquematizada indicando as várias etapas do processo de obtenção das amostras do vidro supersaturado com átomos metálicos.

tratamento, sendo caracterizadas através dos seus tamanhos médios de nanopartículas.

3.2 Experimento de SAXS

Essa seção visa descrever a instrumentação utilizada na realização dos experimentos de SAXS. A linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas SP, possui arranjo instrumental que permite medidas simultâneas de espalhamento e raios X a ângulos altos, do inglês *wide-angle X-ray scattering* (WAXS), e de SAXS durante o tratamento térmico da amostra, porém as medidas de WAXS não foram estudadas neste trabalho. Um esquema do arranjo instrumental necessário para a realização de um experimento de SAXS está mostrado na figura 10. Ele consiste basicamente de uma fonte de raios X que emite um feixe monocromático que incide na amostra e de um sistema de detecção para medir a intensidade espalhada. Faz-se necessário também um sistema de colimação que define a seção reta do feixe que incide sobre a amostra. A fenda de guarda,

que tem seus lábios posicionados próximos ao feixe, sem no entanto tocá-lo, tem como finalidade absorver parte do espalhamento que se origina da interação do feixe primário com o sistema de colimação e janelas. Um absorvedor, *beam-stopper*, posicionado antes do detetor tem como função de bloquear o feixe principal que atravessa a amostra sem ser espalhado. As medidas de intensidade são feitas em função do vetor de espalhamento, cujo módulo se relaciona com o ângulo de espalhamento 2θ e com o comprimento de onda da radiação utilizada através de:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3.1)$$

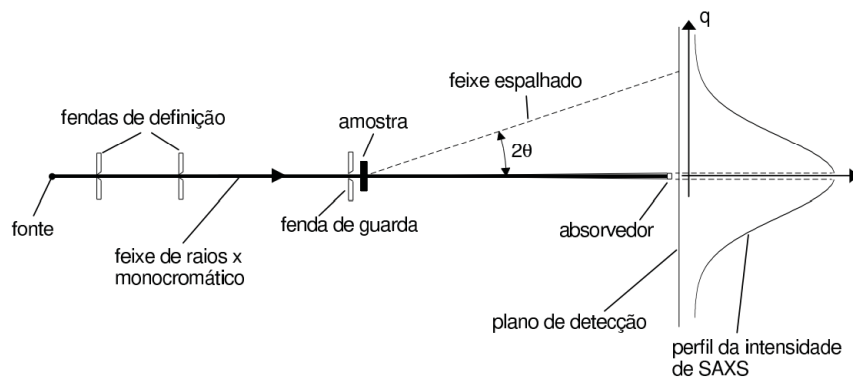


Figura 10 – Arranjo experimental básico utilizado num experimento de SAXS.

Para realização das medidas de SAXS como função da temperatura, utilizou-se um porta-amostras (pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS) que permite a medida dos raios X transmitidos pelas amostras de vidro dentro de uma câmara de alta temperatura, como mostrado na Figura 11 e a fixação do porta-amostras na câmara se deu como mostrado na Figura 12.

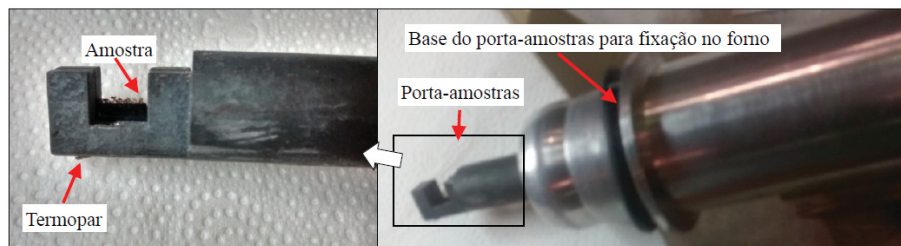


Figura 11 – Porta-Amostras utilizado para a medida dos espalhamentos de raios X a baixo e alto ângulo.

O estudo das amostras foi realizado numa câmara de alta temperatura especialmente desenhada para permitir medidas simultâneas de SAXS e WAXS durante o aquecimento, ou resfriamento, das amostras em condições de temperatura controlada [60]. Assim, cada um dos padrões de intensidade de WAXS e SAXS medidos corresponde a uma dada temperatura. A temperatura da amostra foi medida usando um termopar tipo K com

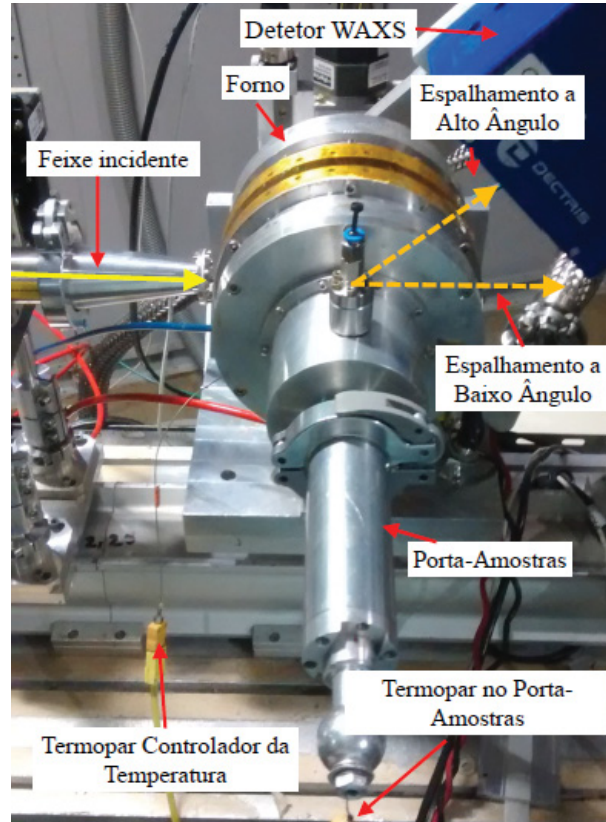


Figura 12 – Fixação do porta-amostras no forno.

sua região sensível colocada próxima à amostra. Uma calibração mais precisa destas temperaturas foi feita através de medidas de padrões metálicos de alta pureza $> 99,9\%$ com temperaturas de fusão conhecidas. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas no estudo foram de 10 K/min .

As medidas de SAXS foram realizadas na linha de luz SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas – SP, usando um detetor CCD bidimensional com seção circular e diâmetro de cerca de 160 mm . As distâncias amostra-detetor utilizadas foram 50 cm e 200 cm , que correspondem aos ângulos máximos de espalhamento $2\theta = 9,0^\circ$ e $2\theta = 2,3^\circ$, respectivamente. Visto que as nanopartículas de Bi embebidas no vidro sódio-borato são aproximadamente esféricas, o espalhamento de raios X que elas produzem é função somente do módulo q do vetor de espalhamento. Desse modo, as contagens nos pixels correspondentes a um mesmo q foram somadas e depois normalizadas pelo número desses pixels. Como resultado obtiveram-se as curvas da intensidade de SAXS como função de q . A energia dos fótons usada no experimento foi de $8,000 \text{ keV}$ (o que corresponde a um comprimento de onda $\lambda = 1,550 \text{ \AA}$). Essa energia foi escolhida porque nela o fluxo de fótons da estação experimental é máximo.

Simultaneamente mediram-se também as intensidades de WAXS, que foram adquiridas usando um detetor de área (bidimensional) sensível à posição Pilatus 100K (Dectris Co.), possibilitando a coleta simultânea da intensidade em diferentes ângulos de

espalhamento no intervalo entre 25° e 60° . Visto que as nanopartículas no vidro estão aleatoriamente orientadas, a intensidade é função somente do ângulo de espalhamento e não depende da direção perpendicular ao eixo do feixe incidente. Assim, as intensidades dos pixels correspondentes a um mesmo ângulo de espalhamento foram somadas para por fim obter-se a curva da intensidade como função do ângulo de espalhamento 2θ .

Um par de detetores de raios X de cintilação foi utilizado para monitorar a intensidade dos feixes de raios X incidente e transmitido, possibilitando levar em conta a contínua diminuição da intensidade produzida pelo acelerador síncrotron e também a determinação da atenuação da intensidade de raios X pela amostra.

Seguem duas fotos (Figura 13) do arranjo experimental utilizado. Na foto superior da figura é possível observar as posições dos detetores, do forno, e dos demais objetos utilizados.

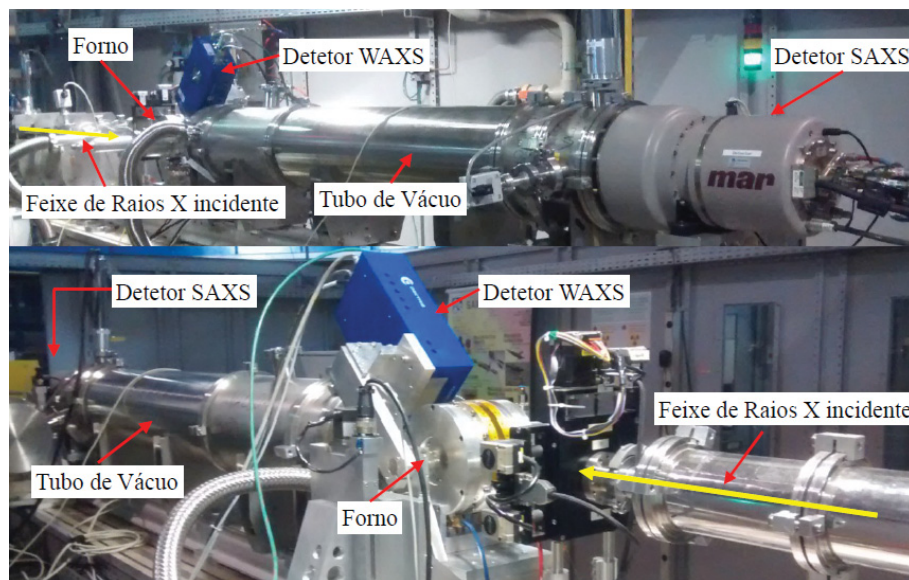


Figura 13 – Arranjo experimental usado na linha de luz SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas –SP. Na foto superior está a montagem dos dois detetores utilizados para SAXS e WAXS e na foto inferior pode-se visualizar mais detalhadamente o forno onde as amostras foram colocadas.

Uma figura esquemática do sistema acima é mostrada na Figura 14, de onde é possível observar de que forma os perfis de WAXS (difração) e de SAXS são obtidos.

Através desse arranjo experimental foram realizados dois procedimentos de variações de temperatura, um de aquecimento da amostra para estudar a fusão das NPs e outro de resfriamento da amostra (logo após o aquecimento) para estudar a cristalização das NPs.

A cada temperatura previamente escolhida, uma medida de espalhamento de raios X foi realizada por ambos os detetores de SAXS. As medidas foram coletadas em intervalos de 5 K, desde aproximadamente 308 K até aproximadamente 648 K. Como a temperatura medida no porta-amostras era mais baixa do que a do termopar controlado, cerca de 10 a

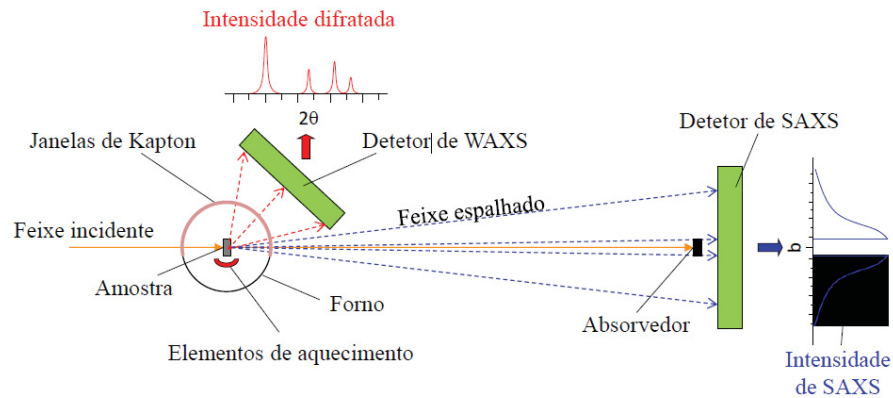


Figura 14 – Arranjo experimental usado para obtenção das medidas simultâneas de SAXS e WAXS.

20 K, por estar mais longe dos elementos de aquecimento do forno, as temperaturas na amostra não chegaram efetivamente em temperaturas tão próximas de 648 K.

Os detectores efetuavam uma medida na temperatura inicial determinada, em temperatura constante, após a qual havia um aquecimento numa taxa de 10 K/min até a próxima temperatura (5 K mais alta). Depois de alcançada a próxima temperatura, o forno parava o seu aquecimento mantendo a temperatura estável, e a próxima medida era coletada. O tempo de exposição utilizado para cada medida foi de 50 s, para uma das amostras em que foram realizados três procedimentos de aquecimento. A figura 15 mostra o esquema do procedimento experimental descrito.

Apesar de o forno ter sido programado para parar o seu aquecimento e tentar manter a temperatura estável, a temperatura na qual as medidas eram adquiridas ainda oscilava lentamente, variando cerca de 1 K acima e abaixo de uma temperatura média. Por isso, para determinar em que temperatura as imagens foram coletadas, foi feita a média ponderada dentre as temperaturas medidas no termopar da amostra durante os 80 s de exposição. Por fim, fez-se a calibração real das temperaturas medidas pelo termopar no porta-amostras usando os padrões metálicos já citados anteriormente.

3.2.1 Tratamento de dados

Para a análise dos dados experimentais coletados foram escritas diferentes rotinas computacionais, uma para obtenção das curvas de intensidade de SAXS devida aos nanocristais, para subtração da contribuição devida ao espalhamento parasita e normalização da intensidade de SAXS pela intensidade do feixe de raios X incidente e outra rotina para simulação das intensidades de SAXS.

A partir da rotina para obter as curvas de intensidade foi possível a obtenção de perfis de intensidade espalhada I versus q para diversos valores de q de cada um dos padrões de espalhamento bidimensionais medidos pelo detector. Os perfis de intensidade para

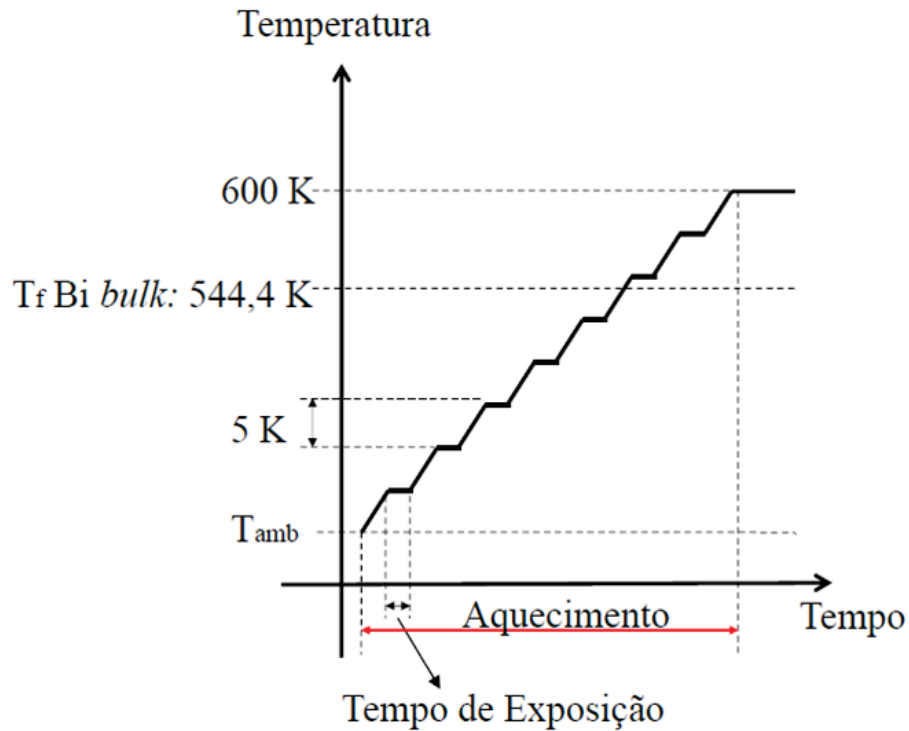


Figura 15 – Representação esquemática do procedimento experimental para coleta de dados para o aquecimento.

vários valores de q foram utilizados no procedimento de ajuste para deter os parâmetros como raio e distribuição de raio das nanopartículas.

O espalhamento em cada medida corresponde à intensidade espalhada pela amostra adicionado do espalhamento das janelas, dos caminhos de vácuo, ar e fendas de definição. Esse espalhamento adicional é conhecido como espalhamento parasita e precisa ser subtraído da intensidade total medida. Para remover o espalhamento parasita, são coletados dados sem a presença da amostra, nas mesmas condições em que são realizadas as medidas das amostras. A intensidade parasita é submetida ao mesmo processo de integração para a obtenção da curva de espalhamento como função do módulo do vetor de espalhamento. Após a subtração da contribuição parasita a intensidade resultante, que agora é devida unicamente às nanoestruturas na amostra, como mostrado na Figura (16), é normalizada pela intensidade do feixe de raios X incidente, necessária para levar em conta a queda da intensidade de raios X produzida pela fonte de radiação síncrotron e também pela atenuação produzida pela amostra. Esse mesmo processo foi aplicado a todas as curvas de $I \times q$.

Para o ajuste da curva teórica sobre os dados experimentais foi escrita outra rotina computacional. Tal rotina importa os dados das curvas $I \times q$ obtidas com a rotina anterior e ajusta estas curvas de acordo com modelo estrutural, levando em conta as condições experimentais. Os parâmetros principais de entrada são estruturais, sendo eles a densidade numérica, o tamanho, o intervalo de tamanho e a dispersão em tamanho das nanopartículas,

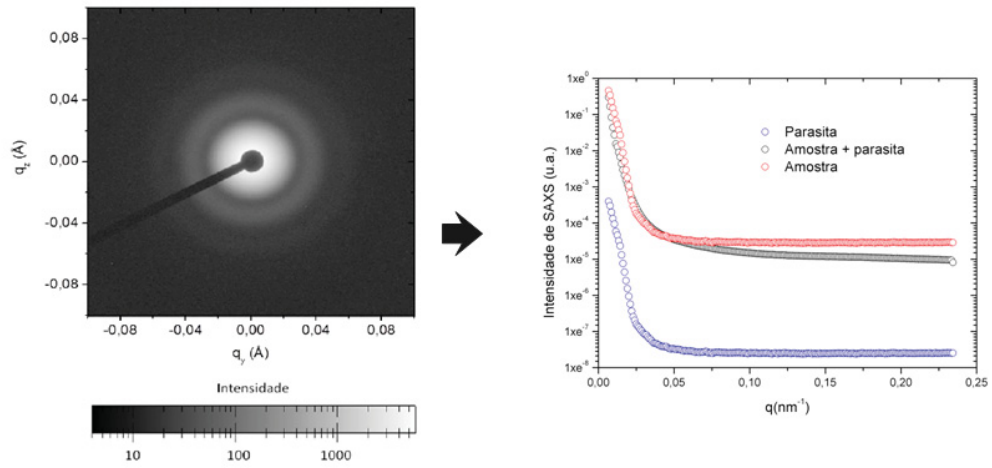


Figura 16 – Imagem de SAXS e as curvas de de SAXS em função de q , $I \times q$ correspondente.

tratando-se de nanopartículas esféricas assumimos a existência de distribuição em tamanho do raio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão discutidos os resultados obtidos na caracterização das amostras referentes contendo nanopartículas de Bismuto e Chumbo, visando analisar as curvas de intensidade de SAXS em função da temperatura.

4.0.1 Determinação da função distribuição de raios

Os nanocristais Bi foram produzidos em todas as amostras, marcadas A, B e C, submetendo precursores de vidro inicialmente homogêneos aos diferentes tratamentos isotérmicos relatados na Tabela 1. As curvas experimentais de intensidade SAXS correspondentes às três soluções sólidas diluídas de nanopartículas esféricas embebidas em vidro de sódio-borato homogêneo - medido a 297 K - são mostradas na Figura 17, para as amostras A, B e C, respectivamente (símbolos azuis). Como esperado, um exame visual das curvas SAXS mostradas na Figura 17 sugere que os tamanhos médios dos nanocristais contidos em cada amostra estudada são claramente diferentes.

A determinação das funções distribuição de raios nas três amostras estudadas foram obtidas a partir das curvas de SAXS medidas na temperatura ambiente, onde supos-se que todas as nanopartículas de Bi estivessem em estado cristalino. Sob essa suposição, a intensidade do SAXS seria dada apenas pela segunda integral da equação 2.1. No entanto, como será mostrado mais adiante em nossa análise, essa temperatura já é alta o suficiente para fundir nanocristais de Bi com raio menor que 22 Å. Entretanto, espera-se que essa aproximação seja adequada, pois a contribuição das nanopartículas pequenas é bastante menor do que a das nanopartículas maiores. Assim, em nossa investigação, as funções determinadas a partir do procedimento proposto aqui foram consideradas adequadas.

Por outro lado, a dependência da densidade de elétrons dos nanocristais com o tamanho e a temperatura foi determinada usando as equações dadas no Capítulo 1, que levam conta a tensão intrínseca dependente do tamanho e a expansão térmica. Funções gaussianas foram utilizadas para descrever a distribuição nos valores de raio.

As curvas de SAXS determinadas a partir do procedimento de melhor de ajuste estão graficadas como linhas sólidas na Figura 17. As curvas de SAXS calculadas estão em bom acordo com as curvas experimentais, dadas pelos símbolos azuis, indicando que a escolha de funções gaussianas para descrever as funções $N(R)$ foi adequada.

A figura 18 exibe as funções de distribuição de raios $N(R)$ correspondentes a todas as amostras contendo nanocristais de Bi estudadas, determinadas a partir do procedimento descrito anteriormente. A sobreposição parcial das três funções $N(R)$ indica que as análises

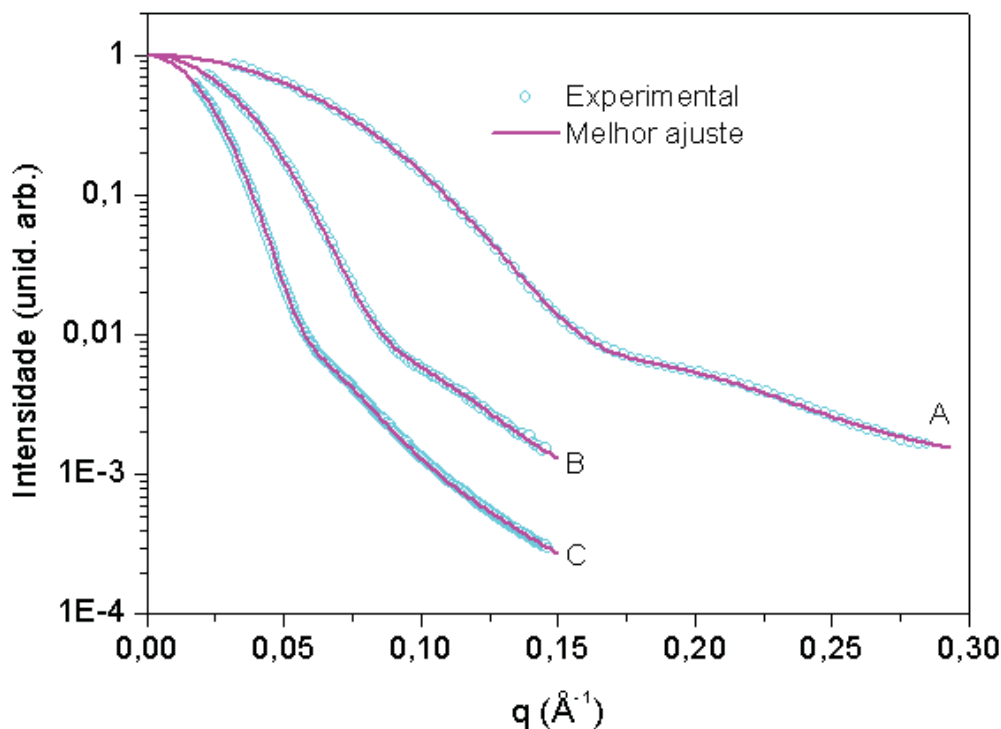


Figura 17 – Os símbolos azuis representam as funções experimentais de intensidade SAXS, produzidas pelas amostras A, B e C, as linhas sólidas são as curvas SAXS obtidas pelo procedimento de melhor ajuste. As curvas foram normalizadas para a unidade em $q=0$.

de nossos resultados SAXS nos permitem investigar nanopartículas Bi com uma ampla faixa de valores de raio, entre cerca de 10 \AA e 110 \AA . O raio médio e a dispersão de raios a 297 K derivados de nossas análises de melhor ajuste são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão dos valores de raio σ , períodos de temperatura e tempo dos tratamentos isotérmicos para os processos de formação e crescimento de nanopartículas Bi em vidro.

Amostra	Tratamento térmico	$\langle R \rangle$ (\AA)	σ (\AA)
A	823 K – 1h	24,6	5,2
B	818 K – 20 min	43,4	11,1
C	838 K – 20 min	64,6	16,9

Da mesma forma, nanocristais de Pb foram produzidos em um conjunto de quatro amostras, marcadas como B1, B2, B3 e B4, submetendo precursores de vidro dopados com Pb aos diferentes tratamentos isotérmicos relatados na Tabela 2. As curvas experimentais de intensidade medidas a 297 K, são mostradas na Figura 19, com símbolos azuis. Uma análise visual das curvas de SAXS sugere que os tamanhos médios dos nanocristais contidos em cada amostra estudada são claramente diferentes.

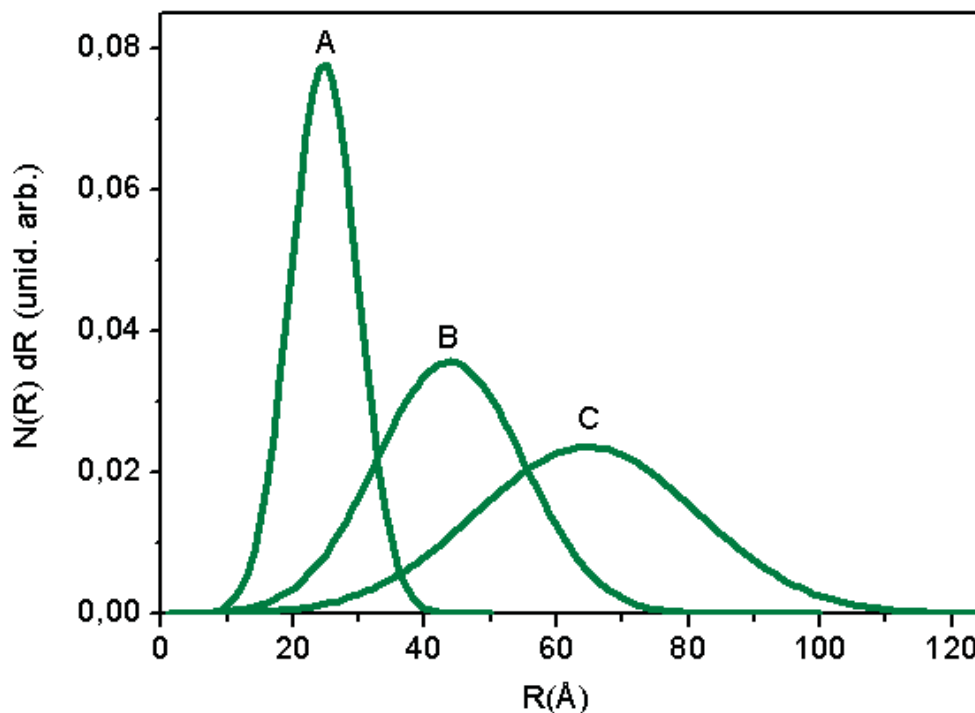


Figura 18 – Funções de distribuição do raio $N(R)$. As amostras A, B e C são compostas por conjuntos polidispersos de nanocristais Bi com raios médios de: 24,6 Å, 43,4 Å e 64,6 Å, respectivamente.

As funções distribuição de raios nas quatro amostras estudadas foram obtidas a partir das curvas de SAXS mostradas na figura 19. As funções utilizadas para representar a distribuição nos valores de raio, determinadas a partir do procedimento proposto, também foram funções gaussianas. As curvas de SAXS ajustadas estão mostradas como linhas sólidas na Figura 19. Novamente observa-se um bom acordo entre as curvas de SAXS experimentais e ajustadas.

A partir do procedimento de melhor ajuste entre as curvas de intensidade experimentais e teóricas pôde-se determinar as funções de distribuição de raios $N(R)$ correspondentes as amostras estudadas, mostradas na Figura 20. A sobreposição parcial das quatro funções indica que as análises de nossos resultados SAXS nos permitem investigar nanopartículas Pb com valores entre 40 Å e 270 Å. O raio médio e a dispersão nos valores de raio a 297 K derivados de nossas análises de melhor ajuste são apresentados na Tabela 2.

4.1 Intensidade de SAXS em função da temperatura

As curvas calculadas que melhor se ajustaram às curvas experimentais usando a equação 2.1 para o caso do Bi são mostradas na Figura 21. A intensidade de SAXS em

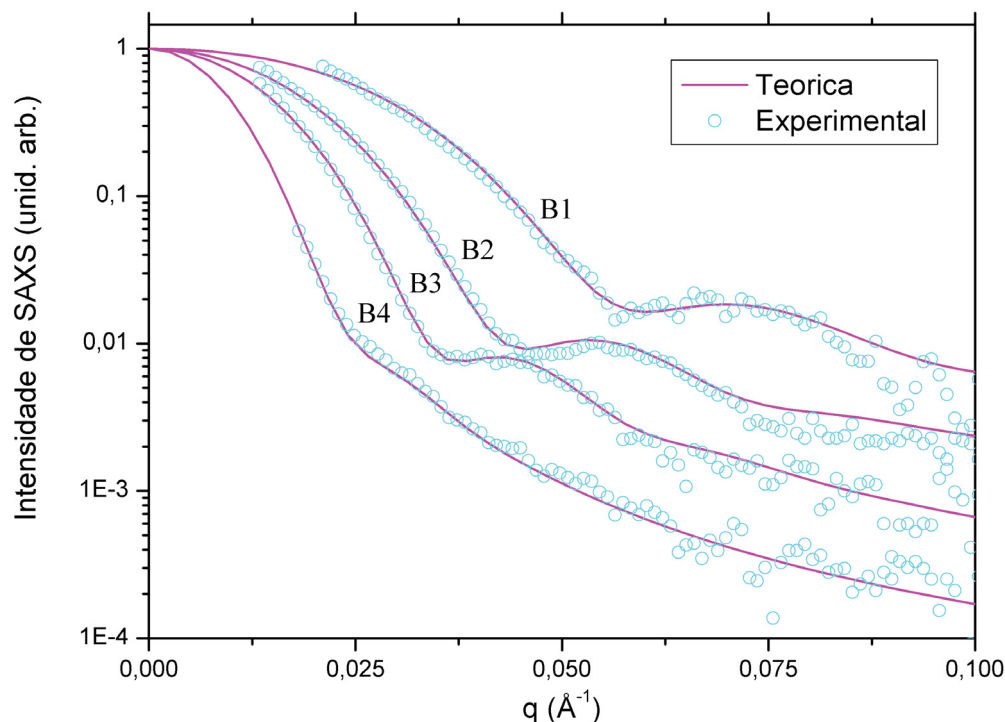


Figura 19 – Os símbolos azuis representam as funções experimentais de intensidade SAXS, produzidas pelas amostras B1, B2, B3 e B4, contendo nanocristais de Pb com diferentes valores de raio médio. As linhas sólidas são as curvas de SAXS calculadas pelo procedimento de melhor ajuste. As curvas foram normalizadas para a unidade em $q = 0$.

Tabela 2 – Raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão do raio σ (desvio padrão), períodos de temperatura e tempo dos tratamentos isotérmicos para os processos de formação e crescimento de nanopartículas Pb em vidro.

Amostra	Tratamento térmico	$\langle R \rangle$ (Å)	σ (Å)
B1	699 K – 40 h	73,8	12
B2	708 K – 20 min	98,1	16
B3	668 K – 30 min	120,2	19
B4	699 K – 20 min	172,6	41

função da temperatura para vários valores q , símbolos azuis, correspondentes às amostras A, B e C, que contêm conjuntos polidispersos de nanopartículas de Bi com os valores de raio médio e dispersão de raios dados na Tabela 1.

Pode ser claramente visto nas Figuras 21 (b) e (c) que ocorrem aumentos pronunciados na intensidade de espalhamento durante o aquecimento dentro da faixa de temperatura de 450 a 500 K para a amostra B e de 480 a 510 K, para a amostra C. O aumento da intensidade do SAXS nessas faixas de temperatura é uma consequência do aumento na densidade de elétrons quando os nanocristais de Bi são fundidos. Portanto,

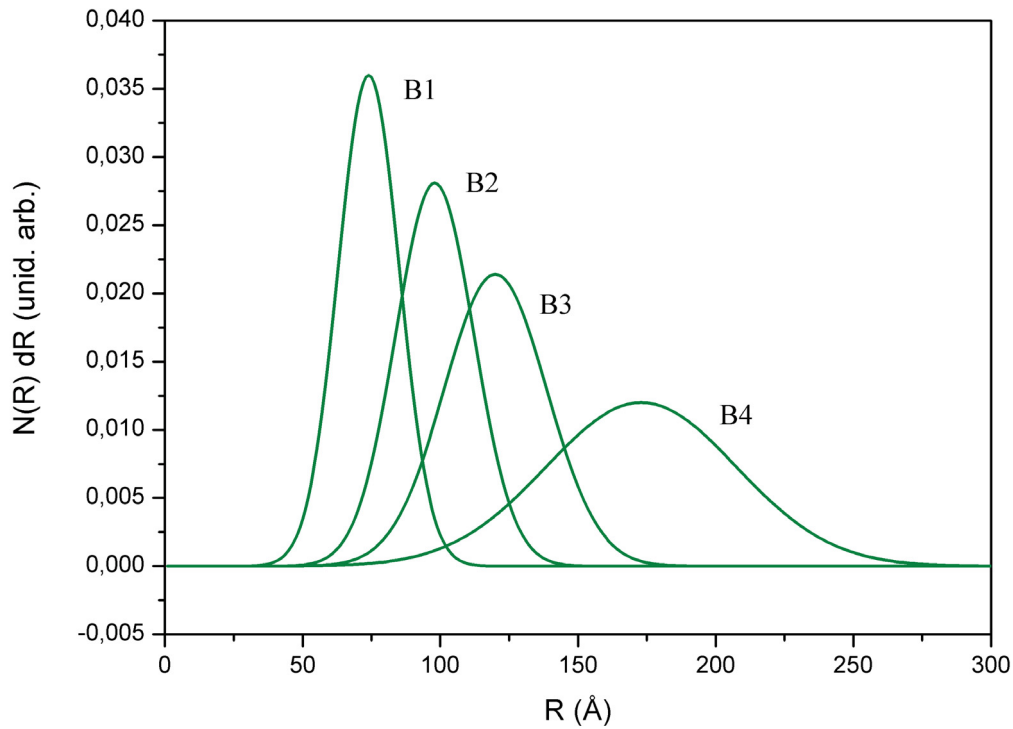


Figura 20 – Funções distribuição de raios $N(R)$. As amostras B1, B2, B3 e B4 são compostas por conjuntos polidispersos de nanocristais de Pb com valores de raio médio de: 73,8 Å, 98,1 Å, 120,2 Å e 172,6 Å respectivamente.

essas também são as faixas de temperatura nas quais ocorre a fusão dos nanocristais de diferentes tamanhos.

O mesmo comportamento também é observado para a amostra A (Figura 21 (a)), mas neste caso é aparente em uma faixa de temperatura mais ampla, de 297 a 450 K. Dentro dessas faixas de temperatura co-existem partículas cristalinas e líquidas. Além da dependência do estado físico, cristalino ou líquido, a densidade eletrônica das partículas de Bi também depende dos coeficientes de expansão térmica das fases cristalina e líquida. Durante o aquecimento, as fases cristalina e líquida se expandem, aumentando o raio das nanopartículas e diminuindo a densidade de elétrons. Portanto, de acordo com a equação 2.1 essas variações também devem afetar a intensidade do SAXS. A Figura 21 mostra que nas temperaturas abaixo da qual os nanocristais de Bi começam a fundir, a intensidade do SAXS diminui como consequência da expansão térmica dos nanocristais de Bi. A figura 21 também mostra que na faixa de alta temperatura, na qual todas as nanopartículas estão em estado líquido, as curvas $I(q) \times T$ exibem um comportamento quase linear com uma inclinação negativa. A diminuição na intensidade do SAXS nessas faixas de temperatura é uma consequência da diminuição na massa específica e, portanto, na densidade de elétrons, das gotículas de Bi líquidas devido à sua expansão térmica.

O mesmo procedimento para a determinação da função $N(R, T)$ para amostras mantidas em $T = 297$ K pode, em princípio, também ser aplicado para calcular a intensidade de SAXS $I(q, T)$ em qualquer outra temperatura. Contudo, para este fim, são necessárias informações adicionais, como a dependência da temperatura de fusão com o raio dos nanocristais de Bi, $T_m(R)$, as dependências de raio e temperatura da densidade de elétrons das nanopartículas de Bi nas fases cristalina e líquida [$\rho_{ec}(T, R)$ e $\rho_{el}(T, R)$, respectivamente], e a dependência da densidade de elétrons da matriz de vidro com a temperatura.

Para explicar a contração intrinsecamente dependente do raio, as densidades eletrônicas das nanopartículas de Bi nos estados cristalino e líquido foram calculadas a partir da tensão superficial f , da equação de Laplace-Young e da relação proposta por Liang et al [53] [50, 53] em que a energia da interface líquido-sólido é determinada a partir das propriedades termodinâmicas do Bi *bulk*. No caso particular de Bi, foi demonstrado em estudos anteriores que os átomos da superfície dos nanocristais não formam ligações químicas com as moléculas do vidro, de modo que se espera que as energias da interface sejam aproximadamente as mesmas que as energias da superfície do Bi com superfície livre [53]. Alguns valores relevantes para as fases líquida e cristalina de Bi *bulk* e para o vidro de sódio-borato são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de diferentes parâmetros relevantes correspondentes às fases cristalina e líquida do vidro a *bulk* de Bi e borato de sódio.

$\rho_{0\text{ Bi líquido}}(kg/m^3)$ a 544,52 K	10050 [61]
$\rho_{0\text{ Bi cristalino}}(kg/m^3)$ a 293 K	9747 [emsleye]
$\rho_{0\text{ vidro}}(kg/m^3)$ a 297 K	$2,40 \times 10^3$ (Neste trabalho)
$\beta_{\text{Bi líquido}}(K^{-1})$	$1,21 \times 10^{-4}$ [62]
$\beta_{\text{Bi cristalino}}(K^{-1})$	$4,02 \times 10^{-5}$ [61]
$\beta_{\text{vidro}}(K^{-1})$	$3,1 \times 10^{-5}$ [63]
$\kappa_{\text{Bi líquido}}(Pa^{-1})$	$3,64 \times 10^{-11}$ [62]
$\kappa_{\text{Bi cristalino}}(Pa^{-1})$	$3,17 \times 10^{-11}$ [64]
$S_{vib}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	3,78 [65]
$H_m(J \cdot mol^{-1})$	$11,145 \times 10^3$ [66]
$V_{mol\text{ cristal}}(m^3)$ a 297 K	$21,368 \times 10^{-6}$ [61]
$\gamma_{vl}(J \cdot m^2)$	0,388 [67]
AZ_{Bi}/M_{Bi} (elétrons/g)	$2,3918 \times 10^{23}$
$(\sum f_i AZ_i)/M_{\text{vidro}}$ (elétrons/g)	$2,8869 \times 10^{23}$

A equação 1.69 foi usada neste estudo para descrever a dependência da temperatura de fusão em função do raio dos nanocristais Bi. As funções experimentais $I(q, T)$ correspondentes a diferentes valores de q são plotadas com símbolos azuis na Figura 21. Por outro lado, as tensões de compressão dependentes do tamanho nas nanopartículas Bi cristalinas e líquidas foram calculadas de acordo com a teoria, usando os valores de Bi *bulk*, κ , S_{vib} , H_m , V_{mol} e γ_{sl} dados na Tabela 3. As massas específicas e os coeficientes

de expansão térmica das fases cristalina e líquida e a temperatura de fusão do Bi *bulk* foram determinadas a partir do melhor ajuste da Equação 2.1 para as curvas experimentais $I \times T$. Como mostrado na Figura 21, foram alcançadas boas concordâncias entre a intensidade SAXS experimental (símbolos azuis) e calculada (linhas sólidas) usando os dados disponíveis de Bi *bulk*, em uma ampla faixa de valores q para os quais a intensidade SAXS diminui cerca de uma ordem de magnitude. Por outro lado, para valores q muito pequenos, não mostrados na Figura 21, os valores experimentais da intensidade SAXS são um pouco maiores que os valores calculados usando a equação 2.1. Esse comportamento pode ser atribuído à existência de uma população pequena de nanocristais muito maiores, levando a uma pequena contribuição para a intensidade do SAXS nesse intervalo q da curva de espalhamento. Devido ao grande ruído nas curvas de intensidade SAXS com valores altos de q , as curvas $I \times T$ foram deslocadas até algum valor máximo q abaixo do qual o ruído nas curvas $I \times T$ não era muito alto.

Da mesma forma, para as curvas de Pb, foram calculadas as curvas teóricas que melhor se ajustaram às curvas experimentais usando o modelo são mostradas nas Figura 22 e 23, que mostra a intensidade do SAXS em função da temperatura para vários valores q , símbolos azuis, correspondentes as quatro amostras, B1, B2, B3 e B4. Pode ser claramente visto nas Figuras 21 a diminuição pronunciada na intensidade de espalhamento que ocorrem durante o aquecimento dentro das faixas de temperatura de 500 a 550 K. A queda na intensidade do SAXS nessas faixas de temperatura é uma consequência da diminuição da densidade de elétrons quando as nanopartículas Pb são fundidas. Portanto, essas também são as faixas de temperatura nas quais ocorre a fusão dos nanocristais de diferentes tamanhos.

As Figuras 22 e 23 mostra que, a temperaturas abaixo das temperaturas em que os nanocristais Pb começam a derreter, a intensidade do SAXS diminui como consequência da expansão térmica dos nanocristais Pb. As figuras 22 e 23 também mostra que, na faixa de alta temperatura, na qual todas as nanopartículas estão em estado líquido, as curvas $I(q) \times T$ exibem um comportamento quase linear com uma inclinação negativa. A diminuição na intensidade do SAXS nessas faixas de temperatura é uma consequência da diminuição na massa específica e, portanto, na densidade de elétrons, das gotículas líquidas devido à sua expansão térmica.

Em relação ao comportamento das curvas $I(q) \times T$, vale ressaltar que, no caso de Bi, assim como para Ge e Sb, por exemplo, um aumento na massa específica ocorre após a fusão. O aumento na densidade de elétrons dessas nanopartículas embutidas em um vidro, com densidades de elétrons inferiores à densidade de elétrons do material a *bulk* também resultaria em um aumento na intensidade do SAXS após a fusão. Por outro lado, para a maioria dos metais, como o Pb, a massa específica diminui com a fusão, portanto, nesses casos, é esperada uma diminuição na intensidade do SAXS após a fusão [5].

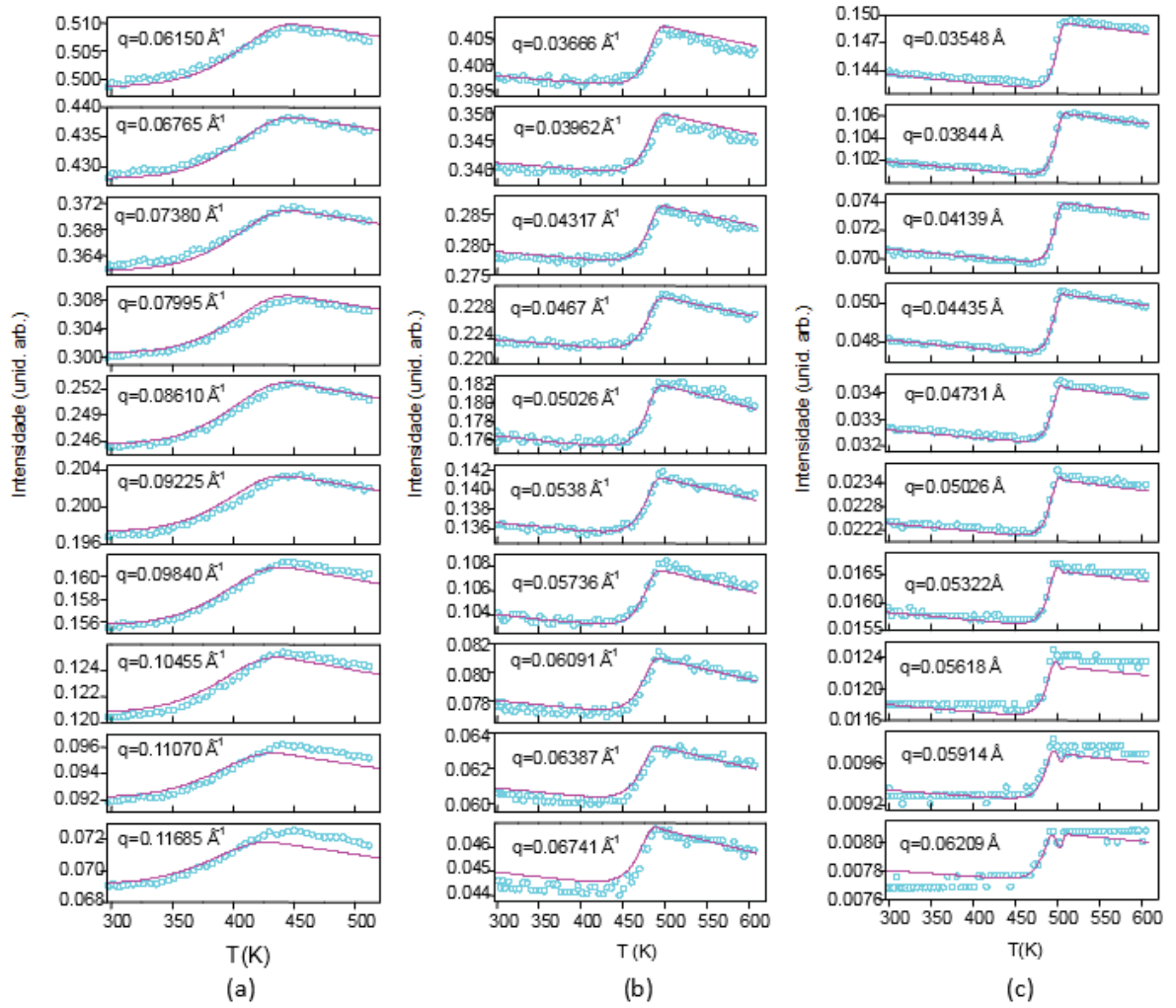


Figura 21 – Símbolos azuis: Intensidade experimental de SAXS em função da temperatura devido a três conjuntos de nanocristais de Bi para os valores indicados do módulo do vetor de espalhamento. Linhas sólidas: curvas calculadas assumindo o modelo descrito no texto. Os gráficos nas colunas (a), (b) e (c) correspondem às amostras A, B e C, respectivamente.

Assim como as partículas de Bi, foi demonstrado que as nanopartículas Pb não são molhadas pelo vidro de chumbo-borato, de modo que se espera que as energias da interface sejam aproximadamente as mesmas que as energias da superfície de Pb líquido e cristalino [53]. Alguns valores relevantes para as fases líquida e cristalina de Pb *bulk* e para o vidro de chumbo-borato são apresentados na Tabela 4.

As funções experimentais $I(q, T)$ correspondentes a diferentes valores de q são plotadas com símbolos azuis na Figura ?? . As tensões de compressão dependentes do tamanho nas nanopartículas Pb cristalinas e líquidas foram calculadas de acordo com a teoria, usando os valores de *bulk* de Pb, κ , S_{vib} , H_m , V_{mol} e γ_{sl} dados na Tabela 4. As massas específicas e os coeficientes de expansão térmica das fases cristalina e líquida e a temperatura de fusão do Pb *bulk* foram determinadas a partir do melhor ajuste da Equação

Tabela 4 – Valores de diferentes parâmetros relevantes correspondentes às fases cristalina e líquida do vidro a *bulk* de Pb e chumbo-borato.

$\rho_{0\text{Pb líquido}}(kg/m^3)$ a 600,61 K	10640 [68]
$\rho_{0\text{Pb cristalino}}(kg/m^3)$ a 293 K	11340 [68]
$\rho_{0\text{vidro}}(kg/m^3)$ a 297 K	5870 (Neste trabalho)
$\beta_{\text{Pb líquido}}(K^{-1})$	$12,7 \times 10^{-5}$ [69]
$\beta_{\text{Pb cristalino}}(K^{-1})$	$8,7 \times 10^{-5}$ [70]
$\beta_{\text{vidro}}(K^{-1})$	$2,76 \times 10^{-4}$ [71]
$\kappa_{\text{Pb líquido}}(Pa^{-1})$	$2,66 \times 10^{-11}$ [72]
$\kappa_{\text{Pb cristalino}}(Pa^{-1})$	$2,18 \times 10^{-11}$ [73]
$S_{vib}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	7,99 [74]
$H_m(J \cdot mol^{-1})$	$4,77 \times 10^3$ [75]
$V_{mol\text{ cristal}}(m^3)$ a 297 K	$18,26 \times 10^{-6}$ [76]
$\gamma_{vl}(J \cdot m^2)$	0,501 [77]
AZ_{Pb}/M_{Pb} (elétrons/g)	$2,3832 \times 10^{23}$
$(\sum f_i AZ_i)/M_{\text{vidro}}$ (elétrons/g)	$2,58 \times 10^{23}$

2.1 para as curvas experimentais $I \times T$. Como mostrado na Figura 22 e 23, foi alcançada boa concordância entre a intensidade de SAXS experimental (símbolos azuis) e a calculada (linhas sólidas) usando os dados disponíveis do Pb *bulk*, em uma ampla faixa de valores q para os quais a intensidade SAXS diminui cerca de uma ordem de magnitude.

A Tabela 5 mostra a temperatura de fusão do volume cristalino Bi determinado a partir do melhor ajuste da Equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS. A Equação 1.69 foi usada para descrever a dependência da temperatura de fusão em função do raio e as demais equações foram aplicadas para determinar as dependências de temperatura das massas específicas e a contração dependente do tamanho intrínseco. O procedimento final de melhor ajuste rendeu uma concordância razoável entre as curvas $I \times T$ experimental e calculada. Por outro lado, nossa análise demonstra que os valores dos coeficientes de expansão térmica de nanogotas líquidas de Bi determinados a partir do melhor procedimento de ajuste (Tabela 5), são muito menores que os do Bi líquido *bulk* (Tabela 3). A Tabela 5 também mostra as massas específicas de Bi e *bulk* líquido e cristalino a 544,52 K e 297 K, respectivamente, que também foram determinadas pela equação 2.1 de melhor ajuste.

Além do estresse dependente do tamanho mencionado, espera-se que os nanocristais Bi sejam submetidos a um estresse adicional. Observe que as nanopartículas de Bi durante sua formação e crescimento anteriores em temperaturas mais altas estão no estado líquido. Como a massa específica de Bi no estado líquido é maior que no estado cristalino, os volumes da nanopartícula de Bi aumentam com a cristalização, excedendo assim o volume das cavidades de vidro nas quais os nanogotas líquidas foram formadas. Esse efeito pode explicar o valor ligeiramente alto da massa específica da fase cristalina derivada de nossa análise para o Bi *bulk*, que é 1 % maior que o valor relatado na literatura.

Além disso, uma vez que o coeficiente de expansão térmica do Bi cristalino é maior

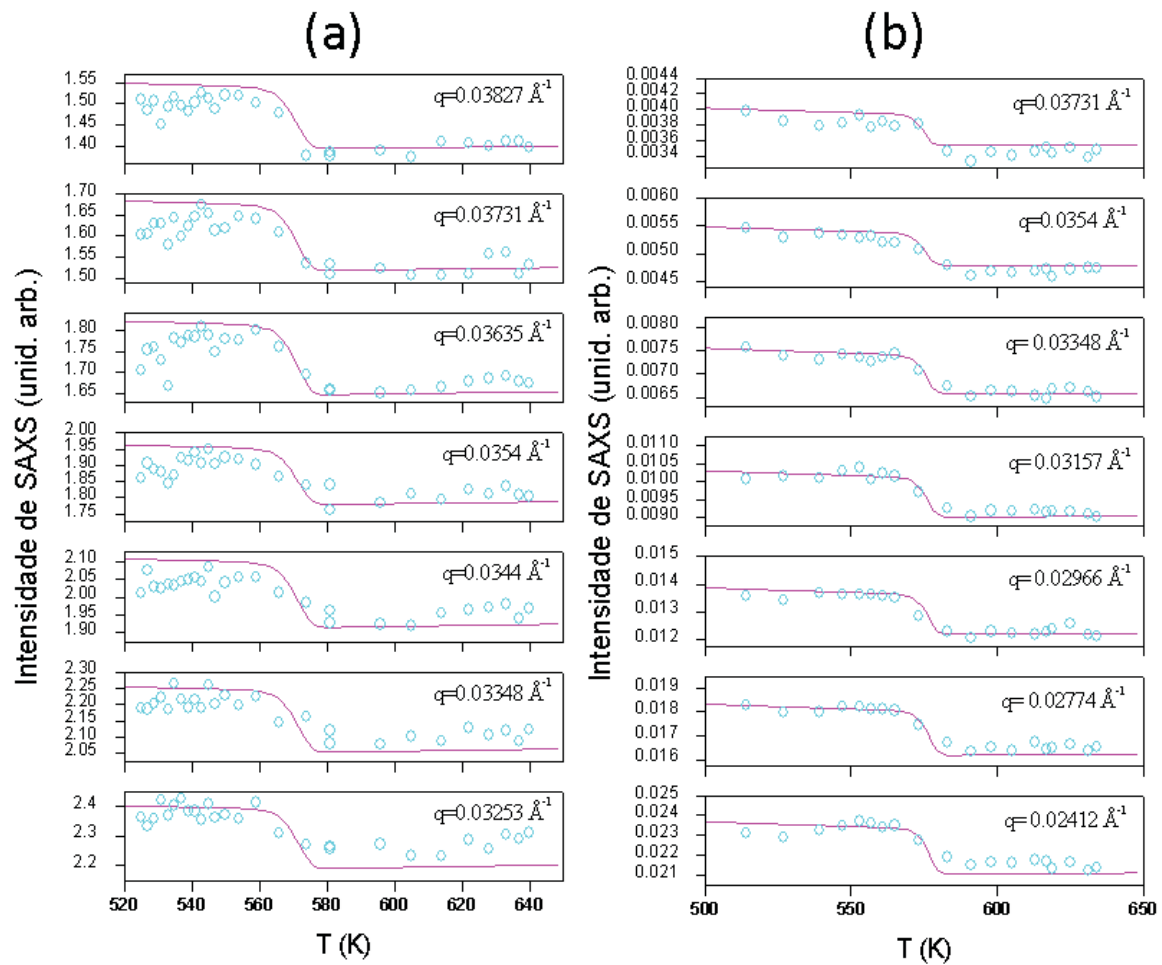


Figura 22 – Símbolos azuis: Intensidade experimental de SAXS em função da temperatura devido a quatro conjuntos de nanocristais de Pb para os valores indicados do módulo do vetor de espalhamento. Linhas sólidas: curvas calculadas assumindo o modelo descrito no texto. Os gráficos nas colunas (a), (b) correspondem às amostras B1 e B2, respectivamente.

que o coeficiente térmico da matriz de vidro, a tensão compressiva nas nanopartículas de Bi cristalino aumenta enquanto se aquece da temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Estudos anteriores mostraram que a 500 K o volume de Bi cristalino excede o volume da cavidade no vidro em que a partícula é formada em 1,8 % [78]. Isso implica que a existência de uma tensão compressiva adicional em nanocristais Bi confinados produzidos pela matriz de vidro é a priori esperada. Isso também explica por que as massas específicas de nanopartículas Bi cristalinas determinadas a partir do nosso melhor procedimento de ajuste (Tabela 5) são para todas as amostras maiores que a massa específica de Bi cristalino sob pressão atmosférica.

Por outro lado, o coeficiente de expansão do volume de Bi *bulk* líquido é muito maior que o coeficiente do vidro de borato de sódio (Tabela 3). Como consequência, durante o resfriamento da temperatura na qual as gotículas são formadas até a temperatura

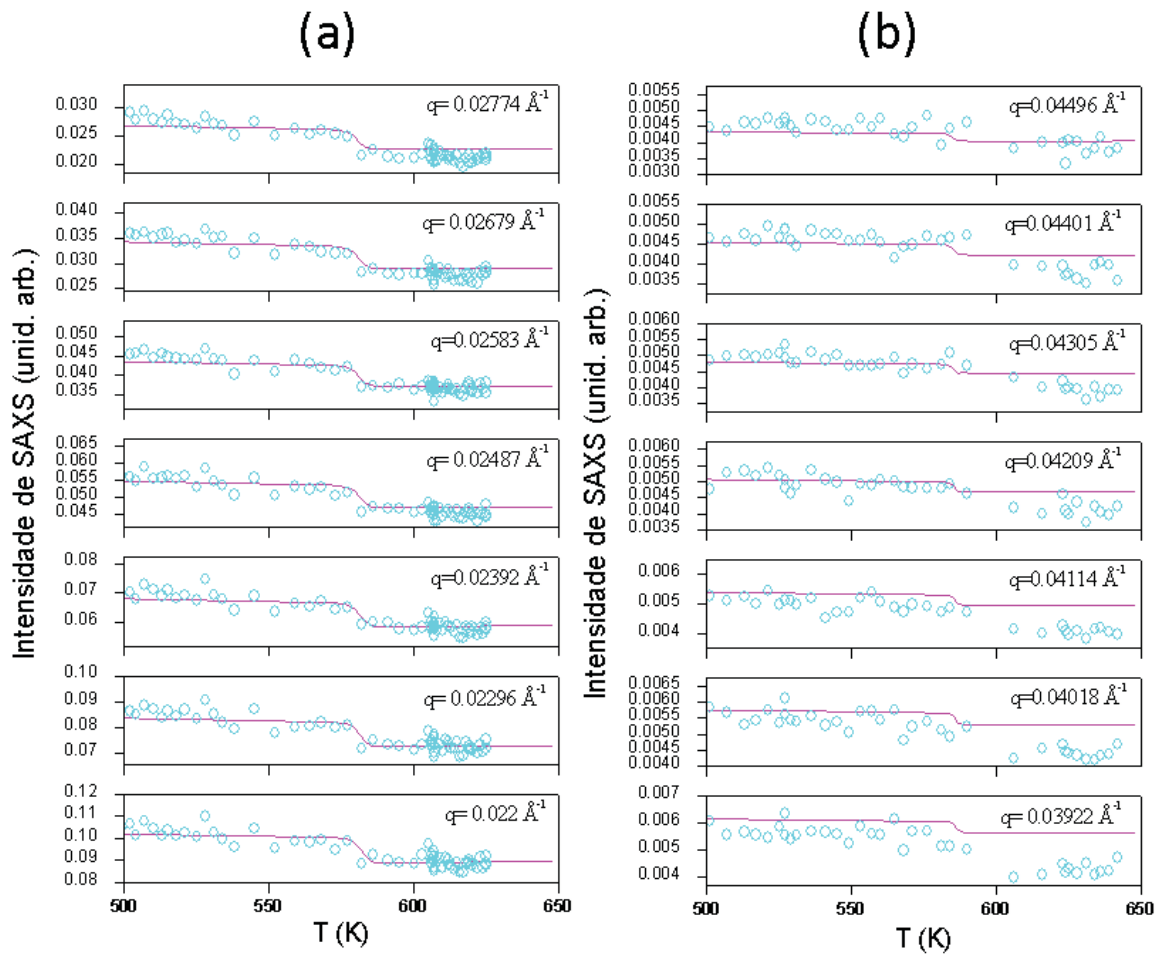


Figura 23 – Símbolos azuis: Intensidade experimental de SAXS em função da temperatura devido a quatro conjuntos de nanocristais de Pb para os valores indicados do módulo do vetor de espalhamento. Linhas sólidas: curvas calculadas assumindo o modelo descrito no texto. Os gráficos nas colunas (a), (b) correspondem às amostras B3 e B4, respectivamente.

ambiente, os volumes das nanogotas Bi tornam-se progressivamente menores que os volumes das cavidades na matriz de vidro em que se formaram. Portanto, não é esperado que ocorra tensão de compressão nas nanogotas de Bi confinados. Por esse motivo, as massas específicas do *bulk* líquido de Bi derivadas de nossa análise são muito próximas às relacionadas na literatura, a diferença relativa variando de 0,1 % a 0,6 % [61].

A temperatura de fusão do Bi *bulk* determinada neste estudo é cerca de 10 K mais baixa que a temperatura de fusão relatada para o Bi *bulk* à pressão atmosférica. A diminuição observada na temperatura de fusão dos nanocristais Bi em comparação com a do Bi *bulk* pode ser explicada pelo já mencionado estresse compressivo aplicado pela matriz de vidro, que é uma consequência do fato de que a massa específica dos nanocristais Bi obtida a partir de nossa modelagem é maior que a massa específica de nanocristais Bi à pressão atmosférica. Para uma tensão compressiva que causa uma diminuição de 1,8 % no

volume da fase cristalina de Bi, a equação de Clausius-Clapeyron prevê uma diminuição da temperatura de fusão igual a 10,6 K [78]. Sob essa condição, nossos resultados indicam que a temperatura de fusão do Bi *bulk* sem estresse seria de 535,52 K, em boa concordância com o valor de 535 K determinado pelo nosso melhor procedimento de ajuste.

Tabela 5 – Coeficiente de expansão térmica, massas específicas e temperatura de fusão do Bi *bulk* determinado a partir do melhor ajuste da equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS aplicando a equação 1.69 para descrever a dependência do raio da temperatura de fusão

Amostra	$\beta_{Bi\,lq.}(K^{-1})$	$\beta_{Bi\,cr.}(K^{-1})$	$\rho_{0\,Bi\,lq.}(K^{-1})$	$\rho_{0\,Bi\,cr.}(K^{-1})$	$T_m(R \rightarrow \infty)(K)$
A	8×10^{-5}	4×10^{-5}	10040	9844	535
B	7×10^{-5}	4×10^{-5}	9990	9844	535
C	4×10^{-5}	4×10^{-5}	10020	9844	535
Bi <i>bulk</i>	$1,21 \times 10^{-4}$	$4,02 \times 10^{-5}$	10050	9747	544,52

A temperatura de fusão foi determinada em função do raio R pela aplicação da Equação (1.69) usando o valor mais conhecido de S_{vib} para Bi ($3,78 J / \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) [65] e um valor $h = 4,75 \text{ \AA}$ ($R_0 = 3h$) derivado do melhor ajuste da equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS. Os mesmos valores S_{vib} e h foram utilizados para a análise dos dados SAXS de todas as amostras investigadas. A figura 24 mostra a temperatura de fusão calculada dos nanocristais Bi em função do seu raio, juntamente com vários conjuntos de resultados experimentais relatados na literatura. A boa concordância da função $T_m(R)$ calculada com dados experimentais anteriores confirma a boa sensibilidade da intensidade SAXS às mudanças de volume e massas específicas de nanopartículas na fusão.

A boa concordância da função $T_m(R)$ modelada e dos resultados experimentais [78, 79] mostrados na Figura 24 sugere que o procedimento proposto é realmente um método preciso para a determinação da dependência do raio da temperatura de fusão dos nanocristais, bem como para a determinação dos coeficientes de expansão térmica e massas específicas de nanopartículas confinadas. Os resultados apresentados na Figura 24 implicam que as nanopartículas Bi em vidro sódio-borato com raio menor que 22 Å a 297 K estão no estado líquido, sendo esta temperatura quase 250 K mais baixa que a temperatura de fusão do Bi cristalino a *bulk*.

A Tabela 6 mostra a temperatura de fusão do volume cristalino Pb determinado a partir do melhor ajuste da Equação (2.1) à intensidade experimental do SAXS. Da mesma forma que para as amostras de Bi, Equação (1.69) foi usada para descrever a dependência da temperatura de fusão em função do raio e as demais equações foram aplicadas para determinar as dependências de temperatura das massas específicas e a contração dependente do tamanho intrínseco. Nossa análise demonstra que os valores dos coeficientes de expansão térmica de nanogotas líquidas de Pb determinados (Tabela 6), são menores que os do Pb líquido *bulk* (Tabela 4). A Tabela 6 também mostra as massas

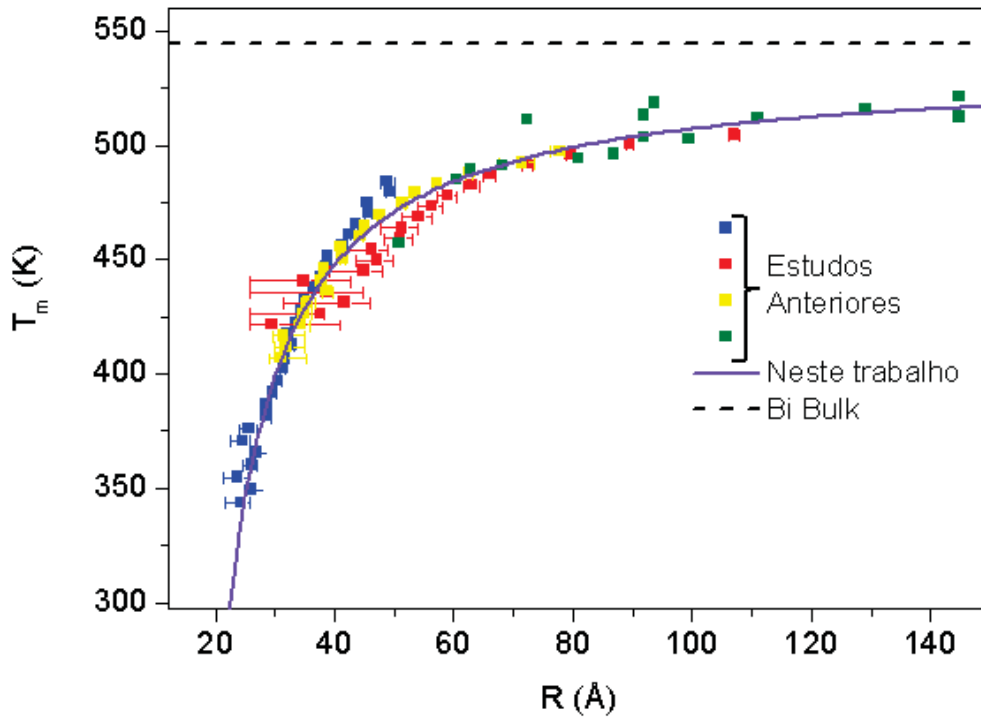


Figura 24 – Linha sólida: função temperatura de fusão de nanocristais Bi esféricos em função do raio obtida neste trabalho. Símbolos: Vários conjuntos determinados experimentalmente de temperaturas de fusão dependentes de raio de nanocristais Bi relatados na literatura.

específicas de Pb e *bulk* líquido e cristalino a 600,61 K e 297 K, respectivamente, que também foram determinadas pela equação 2.1 de melhor ajuste.

A temperatura de fusão do Pb *bulk* determinada neste estudo esta de acordo com a temperatura de fusão relatada para o Pb *bulk* à pressão atmosférica. Isso pelo fato de que as nanopartículas Pb não são afetados com o já mencionado estresse compressivo aplicado pela matriz de vidro, que os nanocristais de Bi sofrem.

Tabela 6 – Coeficiente de expansão térmica, massas específicas e temperatura de fusão do Pb *bulk* determinado a partir do melhor ajuste da equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS aplicando a equação 1.69 para descrever a dependência do raio da temperatura de fusão

Amostra	$\beta_{Pb\acute{li}q.}(K^{-1})$	$\beta_{Pb\acute{cr.}}(K^{-1})$	$\rho_{0\ Pb\acute{li}q.}(K^{-1})$	$\rho_{0\ Pb\acute{cr.}}(K^{-1})$	$T_m(R \rightarrow \infty)(K)$
B1	$0,5 \times 10^{-4}$	10×10^{-5}	10750	11340	600
B2	$0,5 \times 10^{-4}$	12×10^{-5}	10660	11340	600
B3	$0,5 \times 10^{-4}$	12×10^{-5}	10660	11340	600
B4	$0,5 \times 10^{-4}$	$12,5 \times 10^{-5}$	10660	11340	600
Pb <i>bulk</i>	$1,2 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-5}$	10600	11340	600,61

A temperatura de fusão foi determinada em função do raio R pela aplicação da

Equação (1.69) usando o valor mais conhecido de S_{vib} para Pb ($7,99 J/mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e um valor $h = 2.5 \text{ \AA}$ ($R_0 = 3h$) derivado do melhor ajuste da equação 2.1 à intensidade experimental do SAXS. A figura 25 mostra a temperatura de fusão calculada dos nanocristais Pb em função do seu raio, juntamente com conjunto de resultados experimentais relatados na literatura. A boa concordância da função $T_m(R)$ modelada e dos resultados experimentais [78, 79] mostrados na Figura 24, assim como para as amostras de Pb, sugere que o procedimento proposto é realmente um método preciso para a determinação da dependência do raio da temperatura de fusão dos nanocristais de Pb, bem como para a determinação dos coeficientes de expansão térmica e massas específicas de nanopartículas confinadas.

Vale ressaltar que um procedimento semelhante poderia ser aplicado para investigar as transições de cristalização de nanopartículas amorfas em matrizes sólidas. Além disso, desde que as massas específicas das fases sólida e líquida sejam diferentes, o procedimento proposto, usando apenas dados SAXS, também pode ser aplicado a estudos de transições de fase de nanopartículas não cristalinas para as quais normalmente não é possível aplicar difração de raios X ou elétrons.

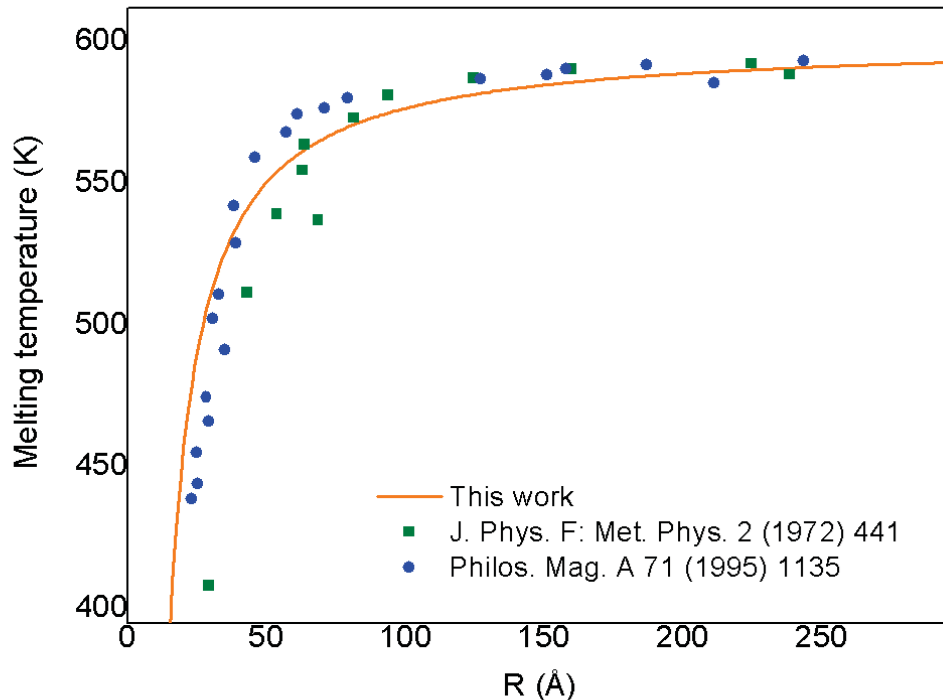


Figura 25 – Linha sólida: função temperatura de fusão de nanocristais de Pb esféricos em função do raio obtida neste trabalho. Símbolos: valores determinados experimentalmente de temperaturas de fusão dependentes do raio de nanocristais de Pb relatados na literatura [80, 81]

CONCLUSÕES

Um novo procedimento foi desenvolvido para determinar a função da dependência entre a temperatura de fusão e os raios de nanocristais esféricos em solução diluída embebidos matriz sólidas. Este procedimento usa apenas dados derivados de medições de SAXS correspondentes. O método proposto é baseado na sensibilidade da técnica SAXS a pequenas, mas não desprezíveis, alterações no tamanho e na densidade de elétrons após a fusão das nanopartículas.

O procedimento proposto foi aplicado para determinar a função da dependência entre temperatura de fusão e o raio de conjuntos polidispersos de nanocristais de Bi embebidos em vidro sódio-borato e nanocristais de Pb em vidro chumbo-borato. A função está em boa concordância com os resultados experimentais anteriores relatados na literatura.

Esta investigação também demonstrou que os nanocristais de Bi estão sujeitos a uma tensão de compressão dependente do tamanho e a uma tensão de compressão adicional produzida pela matriz de vidro, o que já não é presente nos nanocristais de Pb. Este estresse adicional é uma consequência do aumento no volume de nanocristais de Bi após a cristalização e também às diferenças entre o coeficiente de expansão térmica dos nanocristais de Bi e o do vidro no qual estão incorporados.

O procedimento aqui aplicado para determinar a temperatura de fusão dos nanocristais Bi e Pb em função de seu raio também pode ser aplicado para determinar outros parâmetros e propriedades relevantes, como massas específicas, coeficientes de expansão térmica de nanopartículas cristalinas e líquidas, entropia vibracional e energias de interface sólido/líquido. O novo procedimento proposto neste trabalho também pode ser aplicado para a determinar a função da dependência entre temperatura de fusão/cristalização e os raios de nanopartículas amorfas. Isso se deve ao fato de que a técnica SAXS é sensível a alterações na densidade e no volume das nanopartículas, independentemente de sua disposição atômica interna, de modo que o procedimento proposto é útil para investigações de transições de fase de nanopartículas não cristalinas, para as quais outras técnicas, como a difração de raios X e a difração de elétrons, não produzem informações tão úteis.

REFERÊNCIAS

- [1] Huan Wang et al. “Tuning of the size and the lattice parameter of ion-beam synthesized Pb nanoparticles embedded in Si”. Em: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (dez. de 2011), p. 035301. DOI: [10.1088/0022-3727/45/3/035301](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/3/035301).
- [2] C. Q. Sun. *Thermo-mechanical behavior of low-dimensional systems : The local bond average approach*. 2009. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2008.08.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.08.001).
- [3] C. Q. Sun. *Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency*. 2007. DOI: [10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001](https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001).
- [4] H. Gleitter. *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*. 2000. DOI: [10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2).
- [5] G. Kellermann et al. “Determination of the melting and freezing temperatures of Pb nanoparticles embedded in a PbO–B₂O₃–SnO₂ glass by using only the SAXS method”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 48 (abr. de 2015). DOI: [10.1107/S1600576715002976](https://doi.org/10.1107/S1600576715002976).
- [6] H. Doweidar e Y. B. Saddeek. *Effect of La₂O₃ on the structure of lead borate glasses*. 2010. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.036](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.036).
- [7] F. Gonella e P. Mazzoldi. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. 2000.
- [8] Vladimir D Živanović et al. *The devitrification of PbO-B₂O₃-ZnO glass doped with Li₂O*. 2000. DOI: [10.2298/JSC0012891Z](https://doi.org/10.2298/JSC0012891Z).
- [9] Vladimir Rodríguez-Iglesias et al. “Elongated Gold Nanoparticles Obtained by Ion Implantation in Silica: Characterization and T-Matrix Simulations”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (jan. de 2010), pp. 746–751. DOI: [10.1021/jp906845u](https://doi.org/10.1021/jp906845u).
- [10] Vladimir Rodr'iguez-Iglesias et al. “MeV Si ion irradiation effects on the optical absorption properties of metallic nanoparticles embedded in silica”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 266 (jun. de 2008), pp. 3138–3142. DOI: [10.1016/j.nimb.2008.03.174](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.174).
- [11] Ovidio Peña-Rodríguez et al. “Determination of the size distribution of metallic nanoparticles by optical extinction spectroscopy”. Em: *Applied optics* 48 (fev. de 2009), pp. 566–72. DOI: [10.1364/AO.48.000566](https://doi.org/10.1364/AO.48.000566).

- [12] Masatsugu Shimomura e Tetsuro Sawadaishi. “Bottom-up strategy of materials fabrication: A new trend in nanotechnology of soft materials”. Em: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 6 (fev. de 2001), pp. 11–16. DOI: [10.1016/S1359-0294\(00\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00081-9).
- [13] E Hellstern et al. “Stability of CsCl-type intermetallic compounds under ball milling”. Em: *Journal of Materials Research* 4.6 (1989), pp. 1292–1295.
- [14] E. Hellstern et al. “Structure and Thermodynamic Properties of Heavily Mechanically Deformed Ru and AlRu”. Em: *Journal of Applied Physics* 65 (fev. de 1989), pp. 305–310. DOI: [10.1063/1.342541](https://doi.org/10.1063/1.342541).
- [15] E. Rodriguez et al. “All-optical switching device for infrared based on PbTe quantum dots”. Em: *Superlattices and Microstructures* 43 (mai. de 2008), pp. 626–634. DOI: [10.1016/j.spmi.2007.07.017](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.07.017).
- [16] G. Kellerman et al. “A study by GISAXS of PbTe/SiO₂ multilayer deposited on Si(111)”. Em: *Proc SPIE* 6481 (fev. de 2007), 64810A. DOI: [10.1117/12.701082](https://doi.org/10.1117/12.701082).
- [17] Abdulkarim Muhammad Hamza et al. “Physical Properties, Ligand Field and Judd-Ofelt Intensity Parameters of Bio-silicate Borotellurite Glass System Doped with Erbium Oxide”. Em: *Journal of Luminescence* 207 (nov. de 2018). DOI: [10.1016/j.jlumin.2018.11.038](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.038).
- [18] K. Uchida et al. “Optical Nonlinearities of a High Concentration of Small Metal Particles Dispersed in Glass: Copper and Silver Particles”. Em: *JOSA B* 11 (jul. de 1994), pp. 1236–1243. DOI: [10.1364/JOSAB.11.001236](https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001236).
- [19] F Gonella e P Mazzoldi. “Handbook of nanostructured materials and nanotechnology”. Em: *Sand Diego, CA: Academic* (2000).
- [20] Kimberly Dick et al. “Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 124 (abr. de 2002), pp. 2312–7. DOI: [10.1021/ja017281a](https://doi.org/10.1021/ja017281a).
- [21] Howard Sheng et al. “Epitaxial dependence of the melting behavior of In nanoparticles embedded in Al matrices”. Em: *Journal of Materials Research - J MATER RES* 12 (jan. de 1997), pp. 119–123. DOI: [10.1557/JMR.1997.0019](https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0019).
- [22] M. Lavčević e Z. Ogorelec. “Melting and solidification of Sn-clusters”. Em: *Materials Letters - MATER LETT* 57 (set. de 2003), pp. 4134–4139. DOI: [10.1016/S0167-577X\(03\)00278-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00278-7).
- [23] Yun Jo et al. “Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink”. Em: *Nanotechnology* 22 (abr. de 2011), p. 225701. DOI: [10.1088/0957-4484/22/22/225701](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/22/225701).

- [24] R Garrigos et al. “Optically Monitored Melting, Supercooling and Solidification of Lead Aggregates Embedded in a Dielectric Matrix”. Em: *Europhysics Letters (EPL)* 1.7 (abr. de 1986), pp. 355–360. DOI: [10.1209/0295-5075/1/7/004](https://doi.org/10.1209/0295-5075/1/7/004).
- [25] E Haro-Poniatowski et al. “Thermally driven optical switching in Bi nanostructures”. Em: *Nanotechnology* 16 (nov. de 2005), p. 3142. DOI: [10.1088/0957-4484/16/12/069](https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/12/069).
- [26] Qing Xu et al. “Large Melting-Point Hysteresis of Ge Nanocrystals Embedded in SiO₂”. Em: *Physical review letters* 97 (nov. de 2006), p. 155701. DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.155701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.155701).
- [27] A. N. Goldstein, C. M. Echer e A. P. Alivisatos. *Melting in semiconductor nanocrystals*. 1992. DOI: [10.1126/science.256.5062.1425](https://doi.org/10.1126/science.256.5062.1425).
- [28] J. C. C. Freitas et al. *Structure and melting of Pb nanocrystals produced by mechanical alloying of Fe/Pb powder mixtures*. 2006. DOI: [10.1016/j.actamat.2006.06.050](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.050).
- [29] Mieko Takagi. “Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films”. Em: *Journal of the Physical Society of Japan* 9.3 (1954), pp. 359–363. DOI: [10.1143/JPSJ.9.359](https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.359).
- [30] C Alba-Simionesco et al. “Effects of confinement on freezing and melting”. Em: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 18 (fev. de 2006), R15–68. DOI: [10.1088/0953-8984/18/6/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/6/R01).
- [31] Hideo Saka, Y. Nishikawa e T. Imura. “Melting temperature of In particles embedded in an Al matrix”. Em: *Philosophical Magazine A* 57 (jun. de 1988), pp. 895–906. DOI: [10.1080/01418618808204524](https://doi.org/10.1080/01418618808204524).
- [32] P. M. Valov e V. I. Leiman. *Size effects in the melting and crystallization temperatures of copper chloride nanocrystals in glass*. 1997. DOI: [10.1134/1.567557](https://doi.org/10.1134/1.567557).
- [33] André Guinier, Gérard Fournet e Kenneth L Yudowitch. *Small-angle scattering of X-rays*. 1955.
- [34] Andreia Gorgeski. “Cinéticas de formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro 52PbO-45B₂O₃-3SnO₂-3Pb”. Em: (2013).
- [35] A Guinier. *Displacement disorder in crystals*. WH Freeman e Company San Francisco, 1963, pp. 185–251.
- [36] H Schnablegger e Yashveer Singh. *A practical guide to small angle X-ray scattering*. 2006.
- [37] L. A. Feigin e D. I. Svergun. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. 1987. DOI: [10.1007/978-1-4757-6624-0](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0).
- [38] Otto Glatter e Otto Kratky. *Small angle X-ray scattering*. Academic press, 1982.

- [39] Q.S. Mei e K Lu. “Melting and Superheating of Crystalline Solids: From Bulk to Nanocrystals”. Em: *Progress in Materials Science - PROG MATER SCI* 52 (nov. de 2007). DOI: [10.1016/j.pmatsci.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.01.001).
- [40] M Blackman e AE Curzon. “Structure and properties of thin films”. Em: *Wiley and Sons* (1959), p. 217.
- [41] CRM Wronski. “The size dependence of the melting point of small particles of tin”. Em: *British Journal of Applied Physics* 18.12 (1967), p. 1731.
- [42] C. J. Coombes. *The melting of small particles of lead and indium*. Mai. de 1972. DOI: [10.1088/0305-4608/2/3/013](https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/3/013).
- [43] R Kofman, P Cheyssac e R Garrigos. “From the bulk to clusters: Solid-liquid phase transitions and precursor effects”. Em: *Phase Transitions: A Multinational Journal* 24.1 (1990), pp. 283–342.
- [44] Karl-Joseph Hanszen. “Theoretische untersuchungen uber den schmelzpunkt kleiner kugeln”. Em: *Zeitschrift fur Physik* 157.5 (1960), pp. 523–553.
- [45] Howard Reiss e Irwin B Wilson. “The effect of surface on melting point”. Em: *Journal of colloid science* 3.6 (1948), pp. 551–561.
- [46] P. R. Couchman e W. Jesser. *Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals*. 1977. DOI: [10.1038/269481a0](https://doi.org/10.1038/269481a0).
- [47] Richard R Vanfleet e JM Mochel. “Thermodynamics of melting and freezing in small particles”. Em: *Surface Science* 341.1-2 (1995), pp. 40–50.
- [48] H Reiss, P Mirabel e RL Whetten. “Capillarity theory for the "coexistence" of liquid and solid clusters”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 92.26 (1988), pp. 7241–7246.
- [49] Frank G Shi. “Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals”. Em: *Journal of materials research* 9.5 (1994), pp. 1307–1314. DOI: [10.1557/JMR.1994.1307](https://doi.org/10.1557/JMR.1994.1307).
- [50] Qing Jiang, L. Liang e D. Zhao. “Lattice Contraction and Surface Stress of fcc Nanocrystals”. Em: *Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B* 105 (jun. de 2001). DOI: [10.1021/jp010995n](https://doi.org/10.1021/jp010995n).
- [51] Q Jiang, Z Zhang e J.C Li. “Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in a matrix”. Em: *Acta Materialia* 48.20 (2000), pp. 4791–4795. ISSN: 1359-6454. DOI: [10.1016/S1359-6454\(00\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00271-8).
- [52] Manlin Zhao, Xiaohao Zhou e Qing Jiang. “Comparison of different models for melting point change of metallic nanocrystals”. Em: *Journal of Materials Research - J MATER RES* 16 (nov. de 2001). DOI: [10.1557/JMR.2001.0454](https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0454).

- [53] L. Liang, J. Li e Qing Jiang. “Modeling of melting enthalpy of organic nanowires”. Em: *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics - PHYS STATUS SOLIDI B-BASIC SO* 236 (abr. de 2003), pp. 583–588. DOI: [10.1002/pssb.200301651](https://doi.org/10.1002/pssb.200301651).
- [54] Richard R. Vanfleet e J.M. Mochel. “Thermodynamics of melting and freezing in small particles”. Em: *Surface Science* 341.1 (nov. de 1995), pp. 40–50. DOI: [10.1016/0039-6028\(95\)00728-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00728-8).
- [55] M. F. Souza. *Efeito da Composição de Vidros Chumbo-Borato na Formação e Crescimento de Nanopartículas de Pb*. 2015.
- [56] G. Cao e Y. Wang. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. World Scientific series in nanoscience and nanotechnology. World Scientific, 2011.
- [57] Jerzy Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*. 9. Cambridge university press, 1991.
- [58] J. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Part I + II)*. Vol. 6. Jan. de 1965. DOI: [10.1016/S1369-7021\(03\)00335-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00335-3).
- [59] Ken Kelton e Alan Lindsay Greer. *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*. Elsevier, 2010.
- [60] G. Kellermann et al. *Setup for in situ WAXS/SAXS studies of the formation and growth of Bi nanodroplets and the melting of Bi nanocrystals using synchrotron radiation*. 2003. DOI: [10.1016/S0168-583X\(02\)01422-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01422-2).
- [61] David R Lide. “Standard thermodynamic properties of chemical substances”. Em: *CRC handbook of Chemistry and Physics* (1992).
- [62] Vitaly Sobolev. “Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV”. Em: (2011).
- [63] Ninel Bobkova e E. Trusova. “Low-melting bismuth-borate glass: Composition development”. Em: *Glass and Ceramics* 68 (mar. de 2012). DOI: [10.1007/s10717-012-9387-3](https://doi.org/10.1007/s10717-012-9387-3).
- [64] Charles Kittel, Paul McEuen e Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [65] AR Regel e VM Glazov. “Entropy of melting of semiconductors”. Em: *Semiconductors* 29 (1995), pp. 405–417.
- [66] Donald G Archer. “Enthalpy of fusion of bismuth: A certified reference material for differential scanning calorimetry”. Em: *Journal of Chemical & Engineering Data* 49.5 (2004), pp. 1364–1367.
- [67] Fathi Agra e Ahmed Ayyad. “Theoretical temperature-dependence surface tension of pure liquid gold”. Em: *Materials Letters* 65 (jul. de 2011), pp. 2124–2126. DOI: [10.1016/j.matlet.2011.04.063](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.063).

- [68] Organisation for Economic Co-Operation e Development - Nuclear Energy Agency. *Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies*. 2007. DOI: [92-64-99002-9](https://doi.org/10.26907/92-64-99002-9).
- [69] T.E. Faber. *Introduction to the Theory of Liquid Metals*. Cambridge Monographs on Physics. Cambridge University Press, 1972. ISBN: 9780521084772.
- [70] Metals handbook. *Properties and selection: Non-ferrous alloys and special purpose materials*. Am. Soc. Met., 1990.
- [71] N. M. Bobkova. *Thermal Expansion of Binary Borate Glasses and Their Structure*. 2003. DOI: [10.1023/A:1026351416382](https://doi.org/10.1023/A:1026351416382).
- [72] Thomas Erle Faber. *Introduction to the theory of liquid metals*. Cambridge University Press, 2010.
- [73] Eric Adolph Brandes e GB Brook. *Smithells metals reference book*. Elsevier, 2013.
- [74] Q. Jiang, L.H. Liang e J.C. Li. “Thermodynamic superheating of low-dimensional metals embedded in matrix”. Em: *Vacuum* 72.3 (2003), pp. 249–255. ISSN: 0042-207X. DOI: [10.1016/S0042-207X\(03\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(03)00148-9).
- [75] Giuseppe Della Gatta et al. *Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry* (IUPAC Technical Report)*. Jan. de 2006. DOI: [10.1351/pac200678071455](https://doi.org/10.1351/pac200678071455).
- [76] Xiaobao Jiang et al. “Estimation of the solid-liquid interface energy for metal elements”. Em: *Computational Materials Science* 170 (2019), p. 109174.
- [77] “Surface-induced melting of small particles”. Em: *Surface Science* 351.1 (1996), pp. 285–291. ISSN: 0039-6028. DOI: [10.1016/0039-6028\(95\)01263-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01263-X).
- [78] Hermann Franz Degenhardt, Guinther Kellermann e Aldo Felix Craievich. “Melting and freezing temperatures of confined Bi nanoparticles over a wide size range”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 50.6 (2017), pp. 1590–1600.
- [79] Minglu Liu e Robert Y. Wang. *Size-Dependent Melting Behavior of Colloidal In, Sn and Bi Nanocrystals*. 2015. DOI: [10.1038/srep16353](https://doi.org/10.1038/srep16353).
- [80] CJ Coombes. “The melting of small particles of lead and indium”. Em: *Journal of Physics F: Metal Physics* 2.3 (1972), p. 441.
- [81] T Ben David et al. “Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles”. Em: *Philosophical Magazine A* 71.5 (1995), pp. 1135–1143.